

**FABRICACIÓN Y ESTUDIO TRIBOLÓGICO DE MULTICAPAS W-DLC/Si-DLC
PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS**

RICHARD JAIRO LÓPEZ MAMIÁN

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE OCCIDENTE
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE ENERGÉTICA Y MECÁNICA
PROGRAMA DE INGENIERÍA MECÁNICA
SANTIAGO DE CALI
2015**

**FABRICACIÓN Y ESTUDIO TRIBOLÓGICO DE MULTICAPAS W-DLC/Si-DLC
PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS**

RICHARD JAIRO LÓPEZ MAMIÁN

Pasantía de investigación para optar por título de Ingeniero Mecánico

Directora
CLARA EUGENIA GOYES LÓPEZ
Doctora en Ingeniería de Materiales

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE OCCIDENTE
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE ENERGÉTICA Y MECÁNICA
PROGRAMA DE INGENIERÍA MECÁNICA
SANTIAGO DE CALI
2015**

Nota de aceptación:
Aprobado por el Comité de Grado en
cumplimiento de los requisitos
exigidos por la Universidad
Autónoma de Occidente para optar al
título de Ingeniero Mecánico

EMERSON ESCOBAR NUÑEZ, Ph.D.
Jurado

Santiago de Cali, 22 de Julio del 2015

DEDICATORIA

*A mis padres, Imelda Mamián, Jairo A. López, hermanas Mónica López, Miler López, Liliana López, sobrinos Santiago Calero, Felipe Calero y a ese nuevo lucero que iluminará nuestro hogar, mi sobrina Mia Paz, por su amor y esfuerzo.
Siempre serán los grandes amores de mi vida.*

AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento especial a la profesora Clara Goyes Ph.D, por permitirme ser parte de este proyecto, por compartir sus conocimientos, así mismo agradezco al profesor Emerson Escobar Ph.D, por contribuir con sus consejos y tiempo en el desarrollo de esta investigación.

Al director del laboratorio de Recubrimientos duros y aplicaciones industriales (RDAI), Federico Sequeda Ph.D y a su equipo de investigadores Ing. Carolina Ortega, Ing. Alvaro Enrique Gomez y Ing. Luis Anderson Trejos, quienes brindaron su tiempo y colaboración para el desarrollo de las pruebas de tribología.

Al personal del laboratorio de Materiales y Procesos de Manufactura de la Universidad Autónoma de Occidente por su disposición y espíritu de colaboración.

A mis profesores que a lo largo de mis estudios de la carrera, transmitieron sus conocimientos y valores. De una manera especial al Ingeniero y profesor de la Escuela de ingeniería civil y geomática de la Universidad del Valle, Ricardo Ramírez M.Sc, a quien considero es una persona íntegra siendo para mí un ejemplo a nivel profesional y personal.

A mi madre Imelda Mamián, por su infinito apoyo, por esos consejos, enseñanzas y valores que siempre formarán parte de mí, por creer en mí y siempre darme la fuerza de seguir adelante. A mi padre Jairo López y mis hermanas Mónica, Miler, Liliana, por ser ese apoyo incondicional. A Felipe Méndez, Juan Fernando Morales, Andrés Huertas, Felipe Arango, José Ángel Loaiza, Juan David Arias, Alexander Moreno, Sebastián Cuervo, María Domínguez, Henry Reyes, José F. Flórez, Juan José Jimenez, Javier Carmona y David Díaz quienes me acompañaron a lo largo de este camino de aprendizaje, apoyándome y permitiendo ver las cosas de una manera más agradable.

A Katherine Urrutia, por su afecto incondicional y por estar a mi lado.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	12
INTRODUCCIÓN	13
1 ANTECEDENTES	14
2 PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	18
2.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	18
2.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	18
3 JUSTIFICACIÓN	19
4 OBJETIVOS	21
4.1 OBJETIVO GENERAL	21
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
5 MARCO REFERENCIAL	22
5.1 RECUBRIMIENTOS DUROS	22
5.1.1 PELÍCULAS DE CARBÓN TIPO DIAMANTE (DLC- DIAMOND LIKE CARBON)	23
5.2 TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN	25
5.2.1 CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD)	27
5.2.2 PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD)	27
5.3 PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS	29
5.4 APLICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS	33
5.4.1 APLICACIÓN DE PELÍCULAS DE DLC EN LA INDUSTRIA MECÁNICA Y DE FABRICACIÓN	34
5.4.2 APLICACIÓN DE PELÍCULAS DE DLC EN LA INDUSTRIA BIOMÉDICA	35
6 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	36
6.1 PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS	36
6.1.1 MECANIZADO DE LOS SUSTRATOS	36
6.1.2 LIMPIEZA DE LAS PROBETAS	37
6.2 PREPARACIÓN Y DEPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	38
6.2.1 RECUBRIMIENTO DE CAPAS INDIVIDUALES	39
6.2.2 RECUBRIMIENTO TIPO MULTICAPAS	40

6.2.3	CANTIDAD DE MONTAJES Y EL NÚMERO DE BICAPAS	41
6.3	CARACTERIZACIÓN RAMAN	42
6.4	PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS (DESGASTE)	43
6.4.1	ENSAYO DE RUGOSIDAD	43
6.4.2	ENSAYO DE PIN ON DISK	44
6.4.3	ENSAYO DE RAYADO	47
6.5	PROPIEDADES MECÁNICAS (DUREZA)	48
6.5.1	ENSAYO DE NANOINDENTACIÓN	48
7	ANÁLISIS Y RESULTADOS	51
7.1	RECUBRIMENTOS DE BICAPAS DE W-DLC/Si-DLC DEPOSITADO	51
7.2	ESTUDIO DE ESPECTROSCOPIA RAMAN	51
7.3	PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS (DESGASTE)	54
7.3.1	PRUEBA DE RUGOSIDAD DE MULTICAPAS W-DLC/Si-DLC	54
7.3.2	ENSAYO DE PIN ON DISK	55
7.3.3	ENSAYO DE RAYADO	55
7.4	PROPIEDADES MECÁNICAS (DUREZA)	56
7.4.1	ENSAYO DE NANOINDENTACIÓN	56
8	CONCLUSIONES	60
9	SUGERENCIAS	62
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1: Dureza de algunos recubrimientos obtenidos por PVD y CVD	31
Tabla 2: Resumen de las propiedades y aplicaciones de películas delgadas de carbono tipo diamante. Texto en paréntesis indica aplicaciones potenciales	34
Tabla 3: Condiciones experimentales utilizadas durante el proceso de deposición de los recubrimientos tipo capas individuales de W-DLC y Si-DLC	40
Tabla 4: Condiciones experimentales utilizadas durante el proceso de deposición de los recubrimientos tipo multicapas de W-DLC/Si-DLC	41
Tabla 5: Cantidad de Montajes para el proceso de deposición de los recubrimientos tipo capas individuales de W-DLC, Si-DLC y multicapas de W-DLC/Si-DLC	41
Tabla 6: Especificaciones de Espectrómetro Raman	42
Tabla 7: Especificaciones perfilómetro laboratorio RDAI Universidad del Valle	44
Tabla 8: Parámetros prueba rugosidad	44
Tabla 9: Especificaciones Tribometer laboratorio RDAI Universidad del Valle	46
Tabla 10: Especificaciones equipo de rayado laboratorio GCIM de la Universidad Autónoma de Occidente	47
Tabla 11: Parámetro para prueba de rayado	48
Tabla 12: Especificaciones Nanoindentador laboratorio RDAI Universidad del Valle.	50
Tabla 13: Parámetros prueba Nanoindentación	50
Tabla 14: Coeficiente de rugosidad Ra bicapas de W-DLC/Si-DLC.	54
Tabla 15: Resultados de dureza y módulo de elasticidad en bicapas W-DLC/Si-DLC a una carga constante	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Espesores de recubrimientos y temperaturas de deposición (en la superficie del sustrato) en función de la técnica de deposición empleada	23
Figura 2: Diagrama de fase ternario para carbono amorfo	24
Figura 3: Etapas de crecimiento de películas delgadas	28
Figura 4: Interacción ión-blanco en la técnica de sputtering	29
Figura 5: Esquema de recubrimiento usando la técnica Sputtering	29
Figura 6: Tipos de recubrimientos	31
Figura 7: Imagen TEM de un recubrimiento W-DLC sobre un sustrato de acero inoxidable 316 L	33
Figura 8: Cortadora de disco abrasivo, Universidad Autónoma de Occidente	36
Figura 9: Filtros humedecidos con solución de alúmina.	37
Figura 10: Acabado tipo espejo acero inoxidable 316L	37
Figura 11: Esquema del proceso de pulverización catódica asistida con campos magnéticos	38
Figura 12: Distribución de los Recubrimientos W-DLC/Si-DLC sobre los sistemas AISI 316L	39
Figura 13: Perfilómetro laboratorio RDAI Universidad del Valle	43
Figura 14: Tribómetro laboratorio RDAI Universidad del Valle	45
Figura 15: Sistema de ensayo de desgaste Pin on Disk	46
Figura 16: Equipo de rayado laboratorio GCIM de la Universidad Autónoma de Occidente	47
Figura 17: Curva de Carga Vs. Desplazamiento	49
Figura 18: Equipo Nanoindentación, RDAI Universidad del Valle	49
Figura 19: Recubrimientos de bicapas de W-DLC/Si-DLC depositado	51
Figura 20: Foto película W-DLC/Si-DLC con 25 BICAPAS	51
Figura 21: A) Espectroscopía Raman de película formadas por 1 bicapa de W-DLC/Si DLC. B) Curva contraste a selección de Librería del sistema correspondiente a DLC	52

Figura 22: A) Espectroscopía Raman de película formadas por 25 bicapas de W-DLC/Si DLC. B) Curva contraste a selección de librería del sistema correspondiente a DLC	52
Figura 23: Picos D y G en Espectroscopía Raman A) película formada por 1 bicapa de W-DLC/Si DLC, B) película formada por 25 bicapas de W-DLC/Si DLC.	53
Figura 24: Curva coeficiente de fricción vs. fuerza en bicapa de W-DLC/Si-DLC	55
Figura 25: Curva promedio de carga-descarga obtenida de 1 bicapa de W-DLC/Si-DLC, aplicando una carga constante durante varias indentaciones	57
Figura 26: Curva promedio de carga-descarga obtenidas de 25 bicapas de W-DLC/Si-DLC, aplicando una carga constante durante varias indentaciones	58
Figura 27: Curva Dureza Vs. Máxima profundidad de indentación en el recubrimiento A) Una bicapa de W-DLC/Si-DLC, B) 25 bicapas de W-DLC/Si-DLC	59

GLOSARIO

DLC: Siglas en inglés para *Diamond like carbon* (en español carbón tipo Diamante).

DOPAJE: Incorporación de diferentes elementos sobre una sustancia pura con el fin de obtener una multifuncionalidad o mejorar sus propiedades.

Si-DLC: Siglas para Silicio– Carbón tipo diamante.

W-DLC: Siglas para Tungsteno– Carbón tipo diamante.

a-C:H: Nomenclatura usada para Carbón amorfo hidrogenado.

a-C: Nomenclatura usada para Carbón amorfo.

TiCN: Nomenclatura usada para Carbonitruro de titanio.

TiC: Nomenclatura usada para Carburo de titanio.

WC: Nomenclatura usada para Carburos de tungsteno.

PVD: Siglas en inglés para *Physical Vapour Deposition*.

CVD: Siglas en inglés para *Chemical Vapour Desposition*.

FCVA: Siglas para Arco catódico filtrado al vacío.

PECVD: Siglas para Deposición de vapor químico mejorada por plasma.

UHMWPE: Siglas para Polietileno de ultra alto peso molecular.

Magnetron Sputtering: Técnica de Pulverización catódica asistida con campos magnéticos.

RESUMEN

Este trabajo de pasantía de investigación se realizó con el grupo de Investigación en Materiales Avanzados para Micro y Nanotecnología (IMAMNT) de la Universidad Autónoma de Occidente. Quienes motivados por reducir los daños que pueden generar algunos de los dispositivos ortopédicos y prótesis usados para pacientes con limitaciones fisiológicas, ya que estos son expuestos a fenómenos físicos como desgaste de la superficie, liberación de partículas del material y aflojamiento del dispositivo a causa de la llamada osteólisis. Aprovechando que el DLC ha tenido gran aplicación en la biomédica debido a sus excelentes propiedades tales como biocompatibilidad, dureza y bajo coeficiente de fricción, se propone un modelo para realizar recubrimientos de W-DLC/Si-DLC sobre sustratos de acero inoxidable 316L, con fines de evaluar si este tipo de películas pueden ser usados en estos dispositivos. El objetivo de esta investigación se basó en depositar multicapas W-DLC/Si-DLC producidas utilizando la técnica de pulverización catódica asistida con campos magnéticos y realizar un estudio tribológico.

Se adecuaron sustratos de acero inoxidable 316L, para posteriormente depositar bicapas de W-DLC/Si-DLC usando un sistema de pulverización catódica, estos sustratos con las películas ya depositadas se analizaron por medio de la técnica de espectroscopia Raman, donde se puede determinar que las películas depositadas son realmente DLC.

Mediante esta investigación se logró determinar la rugosidad, la dureza y el módulo de elasticidad de las bicapas de W-DLC/Si-DLC depositadas, así mismo se realizó una prueba de nanorayado para determinar la carga a las cuales se realiza el delaminado del recubrimiento.

INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de carbón tipo diamante (en inglés: DLC “*Diamond-like carbon*”) son de gran interés para la comunidad científica, ya que ofrecen propiedades que son implementadas dentro del campo industrial. Estas implementaciones se realizan con el objetivo de incrementar la vida útil de los productos y disminuir el daño de piezas a partir del desgaste superficial. Como biomaterial, el DLC es utilizado en dispositivos médicos y ha tenido gran aplicación debido a sus excelentes propiedades tales como biocompatibilidad, dureza, bajo coeficiente de fricción entre otras. Una estructura tipo diamante se forma a partir de una hibridación que depende de la concentración de enlaces sp^3 , las cuales pueden ser detectadas usando Espectroscopía Raman. Actualmente se implementa el carbón tipo diamante como medio de protección y capa anti desgaste en aplicaciones que involucren contacto entre superficies, este material se comporta como un lubricante seco que potencia las propiedades tribológicas y mecánicas del sustrato al cual se adhiere.

El presente estudio hace parte de un proyecto profesoral en donde se realizará un trabajo de caracterización de muestras que hacen parte de la segunda etapa del proyecto. Esta pasantía de investigación tiene como propósito general, evaluar las propiedades tribológicas de multicapas W-DLC/Si-DLC producidas utilizando la técnica de pulverización catódica asistida con campos magnéticos. El dopaje de silicio y tungsteno se utiliza en este caso para mejorar las propiedades del DLC, tales como su protección antibacterial y resistencia mecánica. Los estudios que ha realizado el Grupo IMAMNT sobre el DLC y que motivaron esta investigación, han proporcionado algunos resultados de interés en donde monocapas de silicio–carbón tipo diamante Si-DLC y tungsteno– carbón tipo diamante W-DLC se depositaron. Se preveé que el dopaje y la unificación de sistemas multicapas, conllevan a la utilización de estos materiales en aplicaciones prácticas de la industria médica, las cuales se pretenden implementar en este proyecto. La técnica utilizada para fabricar el recubrimiento será pulverización catódica asistida con campos magnéticos.

1 ANTECEDENTES

Los dispositivos contruidos con biomateriales están cobrando creciente importancia y su número aumenta continuamente. La prevención, el diagnóstico y el tratamiento de muchos trastornos de la salud se han hecho posibles debido a la existencia de nuevos materiales y de formulaciones, y dispositivos que participan en ellos. En la actualidad, en muchos casos, los biomateriales se han convertido en los factores determinantes de la factibilidad y del éxito de una determinada aplicación médica¹. Las principales características de estos desarrollos de ingeniería se basan principalmente en la propiedad de biocompatibilidad de modo tal, que el material al ser expuesto en contacto directo con el medio biológico no genere una respuesta inmunológica dentro del sistema fisiológico.

Anualmente se presentan casos de afecciones articulares que terminan en una intervención quirúrgica con implantación de dispositivos ortopédicos que en la mayoría de los casos se realiza para articulaciones de cadera y rodilla. En algunos casos las personas que fueron intervenidas quirúrgicamente presentan luego dolencias y molestias, respecto al dispositivo que les fue implantado para mejorar su calidad de vida. La problemática con los dispositivos protésicos suele tener distintas causas, pero siempre converge en el desgaste, afectando así el desempeño de las superficies involucradas, tanto del material del dispositivo como del tejido biológico. Por esa razón es necesario un avance en las tecnologías de los nuevos materiales, para brindar una mejor calidad de vida al paciente afectado por la fricción y el desgaste generado en este tipo de zonas. Una alternativa para potenciar las propiedades biocompatibles y biofuncionales de estos materiales es la modificación de la superficie de los mismos utilizando recubrimientos duros depositados sobre los materiales metálicos que componen estas aplicaciones. El diseño y aplicación de recubrimientos sobre los sustratos, aporta a la ciencia y la industria resultados favorables, en vista que se pueden modificar características y propiedades de los materiales tanto del sustrato (propiedades mecánicas) como del recubrimiento (resistencia al desgaste).

En general, la base de los estudios de recubrimientos duros considera la aplicación de materiales como el nitruro de titanio (TiN), carburos de tungsteno (WC), carburos de titanio (TiC) entre otros, ya que muestran excelente resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión y estabilidad química, sus aplicaciones son variadas dentro de la industria en herramientas de corte y maquinado, industrias militares etc. La innovación en la ciencia de los materiales está en la producción de nuevos materiales con propiedades que ayuden a la tribología como: diamante tipo carbono (DLC), carbonitruro de titanio (TiCN).

El desarrollo de recubrimientos a base de carbono amorfo (DLC) ha crecido en los últimos años por sus propiedades tribológicas, en vista que este tipo de material goza de un bajo coeficiente de fricción estático y dinámico, alta dureza y bajo

¹ ABRAHAM, G.A., GONZALES, M., CUADRADO, T.R. En: Revista Ciencia hoy, noviembre-diciembre de 1998 Vol. 9, no. 49; p.1.

desgaste en aplicaciones Industriales². Por otro lado, también ofrece alta resistencia eléctrica y conductividad térmica, transparencia óptica y biocompatibilidad^{3,4}. En aplicaciones médicas, los recubrimientos DLC han sido diseñados para actuar en medios agresivos, incluyendo agua, sales, enzimas u otras moléculas bioactivas.

Básicamente, los recubrimientos de DLC se dividen en dos grupos. Un gran grupo son los recubrimientos de carbón amorfo hidrogenado, a-C:H. Este hidrógeno se presenta dependiendo del proceso de deposición. También existe un grupo del cual hace parte los recubrimientos de carbón amorfo, a-C. Los recubrimientos que presentan un alto contenido de enlaces sp^3 son referenciados como recubrimientos de diamante amorfo, porque su estructura es localmente tetraédrica (*diamond-like*), aunque esta estructura es desordenada a largo alcance (ta-C:H y ta-C)⁵. Así, el DLC puede tomar varios tipos de estructuras del diamante en el rango de micro cristalinos a nano cristalinos, dependiendo de las concentraciones de los enlaces sp^2 a sp^3 . Las propiedades que puede ofrecer el material DLC están sujetas a cambios según sean las concentraciones de enlaces sp^2 , sp^3 e hidrógeno, además de su forma estructural (grafito, a-C, a-C:H y diamante).

En función de evitar inconvenientes que se presentan en cuanto a la incidencia de infecciones causados por el uso de dispositivos biomédicos implantados y que tienen un gran impacto en la salud de las personas y el costo del cuidado de la salud, muchos investigadores han utilizado recubrimientos DLC en pruebas in vivo^{6, 7}. Por otro lado, se ha estudiado también la interacción entre osteoblastos con recubrimientos DLC⁸. Sin embargo, los recubrimientos DLC presentan problemas de adherencia con la interfase del sustrato (la mayoría metálicos), debido a que la estructura del diamante tipo carbono tiene concentraciones de enlaces sp^3 que lo acerca mucho a las propiedades del diamante, otorgándole una alta dureza, pero también altas tensiones compresivas internas que generan fracturas y delaminación en las películas⁹.

A través del tiempo se han propuesto diversos métodos para resolver el problema de adherencia con la interfase del sustrato, como generar recubrimientos

² HAUERT R., THORWARTH K., THORWARTH G. En: Surface and coatings Technology, 2013 Vol. 233 No. 25, p.119–130.

³ HALL, R., et al. Current Orthopedics. 2001 Vol. 15, p. 281 – 290.

⁴ PEINDY, H. En: Journal of Inorganic Biochemistry. 2008 Vol. 102, p. 2114 – 2119.

⁵ SEGURA, Belamino. Producción y caracterización de recubrimientos en multicapa de TiN/DLC en películas delgadas. Trabajo de Grado Magister Física. Manizales: Universidad Nacional. Facultas de Ciencias y Administración. 2003, 58 p.

⁶ BUTTER R.S., LETTINGTON A.H. J. Chem. Vapor Deposition. 1995 Vol. 3, p. 182–192.

⁷ SINGH A., EHTESHAMI G., MASSIA S., He J., STORER R.G., RAUPP G. En: Biomaterials 2003 Vol. 24, p. 5083–5089.

⁸ CHAI F. MATHIS N., BLANCHEMAIN N., MEUNIER C., HILDEBRAND H.F. En: Acta Biomaterialia. 2008 Vol. 4, p. 1369–1381

⁹ ZAMBRANO, G. En: Rev. Acad. Colomb. Cienc. 2003 Vol. 27 No.103, p. 225 - 231.

compuestos involucrando dopajes entre los materiales,^{10,11,12} lo cual dará estabilidad a la película y mayor adherencia entre microestructuras. También sugiere y aplica en la mayoría de los casos, el uso de recubrimientos funcionales tales como Ti, Zr, W, Nb, o WC, los cuales hacen referencia a aquellos que se realizan con una o más capas intermedias entre el sustrato y el recubrimiento para mejorar la compatibilidad entre los enlaces químicos de las capas¹³.

El análisis de espectros Raman es la técnica fundamental para determinar las distintas estructuras que conforman los recubrimientos; estos experimentos se fundamentan en el fenómeno de dispersión de luz respecto a las moléculas del material, teniendo en cuenta que una intensidad de un haz de luz tiende a disminuir de manera progresiva cuando entra en contacto con un medio sólido de características absorbentes. Dicha espectroscopía se basa en la dispersión inelástica de la radiación, la cual es consecuencia de las interacciones entre fotones y las vibraciones de la red molecular. De este modo, la Espectroscopía Raman se implementa en el estudio de recubrimientos basados en carbono con el objetivo de identificar el tipo de estructura que contiene este material, dependiendo de las concentraciones de enlaces covalentes de tipo sp , sp^2 y sp^3 que establecen hibridaciones para la formación de estructuras gráficas, fullerenos, diamante puro, y diamante tipo carbono; esperando para este último un gran número de enlaces de orden sp^3 .

Dentro de las investigaciones que se han realizado con referencia a la biocompatibilidad de materiales que se encuentran en contacto con el medio fisiológico, existe bibliografía que indica algunos protocolos para llevar a cabo los diferentes ensayos y pruebas que evalúan el comportamiento del material respecto al tejido vivo y viceversa. Todas las pruebas se encuentran amparadas bajo normas ISO (5832-1, 437, 439, 629, 671, 643, 10714, 10993-1), UNE 7-375/2; algunas de estas normas no aplican directamente a la evaluación de la biocompatibilidad, pero influyen cuando se hace referencia a determinados aspectos físicos y mecánicos del material que a fin de cuentas afectan parámetros que a su vez repercuten en el nivel de biocompatibilidad¹⁴. Mundialmente se tienen determinados una serie de protocolos a nivel biológico aplicados sobre el material para su evaluación biocompatible, para la satisfacción de los estándares de calidad que maneja cada una de las normativas en los respectivos lugares; dentro de los protocolos se evalúan efectos de citotoxicidad, genotoxicidad, mutagenicidad entre otros.

¹⁰ TAKENO T., SUGAWARA T., MIKI H., TAKAGI T. En: Diamond & Related Materials. 2009 No. 18, p.1023–1027.

¹¹ BAN M., HASEGAWA T., Surface & Coatings Technology. 2003 No. 162, p. 1-5

¹² ZAMBRANO, Op. cit., p. 227.

¹³ DONNET C. Y ERDEMIR A.; Industrial Production of DLC Coatings En: Tribology of diamond-like carbon films; Springer Ed.; New York, USA. 2008.

¹⁴ VII CONGRESO DE LA SOCIEDAD CUBANA DE BIOINGENIERÍA.(2007: Habana, Cuba) Aceros inoxidables para implantes ortopédicos utilizados en la industria ORTOP RALCA del CCOI "Frank París". Artículo T029.

El Grupo de investigación en materiales avanzados para micro y nanotecnología (IMAMNT) de la Universidad Autónoma de Occidente, ha realizado investigaciones alrededor del DLC en distintas configuraciones de dopaje. En este estudio crecieron mono capas de manera independiente de silicio–diamante tipo carbono Si-DLC y tungsteno–diamante tipo carbono W-DLC, utilizando la técnica de pulverización catódica R.F. (radio frecuencia) asistida con campos magnéticos. Previo a este proyecto se realizó un estudio el cual arrojó como resultados¹⁵ que las mono capas W-DLC y Si –DLC crecieron utilizando como material blanco: carbono, titanio, silicio y tungsteno. La composición y estructura de las películas fueron estudiadas a través de la técnica espectroscopía Raman obteniendo concentraciones de enlaces sp^3 adecuadas y niveles de espectros en los rangos entre $1300cm^{-1}$ y $1600cm^{-1}$ para la banda D y G respectivamente. Estos resultados indican un crecimiento favorable del material DLC, a pesar de las dificultades de adherencia que presentó la interfase antes de desarrollar una intercapa de titanio. Se evaluó la viabilidad celular de las muestras, la cual involucró un cultivo de linfocitos; los resultados presentaron valores experimentales de viabilidad celular adecuados para cada monocapa: W-DLC reportó un 51,19% más de viabilidad celular que el control de Fe, Si-DLC reportó un 48,68% más de viabilidad celular respecto al mismo control, el control positivo tuvo una mínima diferencia con la mono capa de W-DLC de aproximadamente 4,7% y respecto a Si-DLC se registró una diferencia de 7,21%, que es muy baja teniendo en cuenta que el control fue una muestra de titanio.

¹⁵ F. Lerma, G. Plazas; Diseño de una monocapa con recubrimiento de material W-DLC y Si-DLC para aplicaciones biomédicas. Trabajo de Grado Ingeniería Biomedica. Cali: Universidad Autonoma de Occidente. Facultad de Ingenierías. Departamento de Energética y Mecánica 2012.

2 PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

2.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Muchos de los dispositivos ortopédicos que salen al mercado para suplir necesidades a pacientes con limitaciones fisiológicas, se ven expuestos a fenómenos físicos luego de ser implantados en el medio biológico activo. Estos fenómenos hacen referencia al desgaste de la superficie, liberación de partículas del material y aflojamiento del dispositivo a causa de la llamada osteólisis. Esta problemática motiva a la investigación en materiales que puedan ser depositados sobre los implantes médicos para así mitigar los efectos que producen el daño. En efecto, se ha trabajado con películas a base de metal – metal y recubrimientos de material cerámico que proveen al material base con características antidesgaste (lubricación), alta dureza, mejor adherencia entre otras.

2.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

La pregunta que se abordó para responder en esta investigación fue:
¿La fabricación de multicapas W-DLC/Si-DLC, presentará buenas propiedades tribológicas para aplicaciones biomédicas?.

3 JUSTIFICACIÓN

Un paciente con lesiones articulares se ve afectado por dolencias generadas con el debilitamiento de las superficies fisiológicas involucradas. Además, con el transcurso del tiempo el individuo inicia un proceso degenerativo tanto óseo como muscular, perdiendo un gran porcentaje de la movilidad y motricidad de su cuerpo, afectando directamente el comportamiento de los diferentes puntos anatómicos e impidiéndole cumplir con sus actividades diarias de forma normal. Las estadísticas certifican que las actividades relacionadas con prótesis, ortesis, dispositivos de sujeción e intervenciones articulares, hacen parte del 55% del mercado que aborda el uso de biomateriales de uso ortopédico a nivel mundial; gran parte de este mercado se encuentra en Colombia debido a los diferentes factores sociales y de salud¹⁶.

En los últimos años se ha venido presentando un fenómeno mundial referente al crecimiento exagerado de la población mayor de 60 años, factor decisivo a la hora de analizar el mercado potencial al que se dirigen los implantes y nuevos biomateriales¹⁷. Estos estudios estadísticos de María Gaona Latorre¹⁸ informan que Colombia posee una gran demanda del mercado de implantes protésicos y ortésicos, ya que es un país con altos niveles de problemática social; presentándose así casos de discapacidad parcial o total. También indican que el número de intervenciones a nivel articular es elevado reportando como dato referencia cerca de 5.000 casos a nivel de cadera y 3.000 en rodilla para un total de 8.000 casos anuales. La mayoría de los implantes usados por la población colombiana son importados, debido a que en el país no existe un mercado realmente definido, ni una industria dedicada a la preparación de estos; por ende, el orden en el costo de adquisición de los implantes se incrementa por causas de importación, preparación externa, y materiales.

El padecimiento de una enfermedad de tipo articular tiene severas implicaciones en el paciente, que pueden variar entre fisiológicas y psicológicas según sea el caso. La implicación fisiológica generalizada es el daño de los componentes articulares y sus contiguos, alcanzando niveles de discapacidad tan altos que afectan otros sistemas reflejándose en el ciclo de marcha y su capacidad motriz. El daño fisiológico es directamente proporcional al transcurso del tiempo, es por eso que si no se trata a tiempo y con un método apropiado se pueden presentar malformaciones de todo tipo, debido a que el cuerpo se adapta a la nueva condición física degenerando aún más el sistema e impidiendo en algunos casos el desarrollo normal de ciertas actividades por parte de los pacientes.

¹⁶ABRAHAM, G.A., GONZALES, M., CUADRADO, T.R. En: Ciencia hoy, noviembre-diciembre 1998 Vol. 9 N° 49.

¹⁷GAONA, M., Recubrimientos biocompatibles obtenidos por proyección térmica y estudio in-vitro de la función osteoblástica. Trabajo de grado. 2007. p. 1 – 288.

¹⁸Ibíd. Guía – Formato para la presentación de Proyectos de Investigación Científica y Tecnológica Modalidad Contingente Actualizado en Enero de 2006.

En el presente proyecto se pretende diseñar biomateriales con tecnologías de punta que permitan modificar superficies de implantes articulares aumentando la efectividad y eficiencia del implante frente a la patología, junto con la productividad en la vida de los pacientes. La importancia de incluir en el diseño de biomateriales los distintos recubrimientos, estriba en que las técnicas utilizadas para su generación son flexibles al momento de desarrollar los protocolos experimentales de deposición, permitiendo así realizar una convergencia de varios materiales para el crecimiento de películas delgadas con diferentes microestructuras que dependen de la necesidad.

En aplicaciones médicas, los recubrimientos son diseñados para actuar en medios agresivos, incluyendo agua, sales y enzimas u otras moléculas bioactivas. En este sentido, las propiedades superficiales de los dispositivos médicos son las que gobiernan su aplicación biomédica, por lo que en muchos casos la modificación superficial es considerada para ser un prerequisite para mejorar la biocompatibilidad del material sustrato. En la obtención de los recubrimientos, muchas técnicas de fabricación son consideradas en donde las características que principalmente se buscan son: adhesión al sustrato, dureza, resistencia al desgaste con un bajo coeficiente de fricción y resistencia a la corrosión. Los recubrimientos a base de carbono amorfo (DLC) son materiales que han cumplido con estas características, es decir su biocompatibilidad, dureza y bajo coeficiente de fricción, hacen que sea considerado como uno de los biomateriales más prometedores en aplicaciones biomédicas¹⁹.

Por otro lado, en aplicaciones médicas, uno de los principales inconvenientes que se presentan en cuanto a la incidencia de infecciones causados por el uso de dispositivos biomédicos implantados y que tienen un gran impacto en la salud de las personas y el costo del cuidado de la salud, es la adhesión bacteriana sobre dichos dispositivos²⁰.

El presente proyecto tiene como propósito principal, evaluar las propiedades tribológicas y de biocompatibilidad de multicapas W-DLC/Si-DLC producidas utilizando la técnica de pulverización catódica asistida con campos magnéticos. Este proyecto es considerado como un paso posterior a los estudios que ha realizado el Grupo IMAMNT y que motivaron esta investigación. Actualmente hace parte de la segunda fase de un proyecto profesoral en donde la primera fase fue concebida para la obtención y la caracterización de mono capas de silicio–diamante tipo carbono Si-DLC y tungsteno–diamante tipo carbono W-DLC. Se prevé que el dopaje y la unificación de sistemas multicapas, conlleven a la utilización de estos materiales en aplicaciones prácticas de la industria médica.

¹⁹ LOVE C.A., COOK R.B., HARVEY T.J., DEARNLEY, P.A., WOOK R.J.K. En: Tribology International 2013 No. 63. p. 141–150

²⁰ ZHAO Q., LIU Y., WANG C., WANG S. Evaluation of Bacterial Adhesion on Si-doped Diamod-like-carbon Films. En: Applied Surface Science 2007 No. 253 Issue 17. p. 7254–7259.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Depositar multicapas W-DLC/Si-DLC producidas utilizando la técnica de pulverización catódica asistida con campos magnéticos y realizar un estudio tribológico.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Depositar multicapas de W-DLC/Si-DLC usando un sistema de pulverización catódica teniendo en cuenta el diseño experimental ya propuesto del proyecto profesoral.
- Evaluar las características estructurales de las multicapas W-DLC/Si-DLC usando la técnica de Espectroscopía Raman.
- Evaluar características tribológicas de las multicapas W-DLC/Si-DLC usando las técnicas de pin-on-disk, y nanoindentación.

5 MARCO REFERENCIAL

5.1 RECUBRIMIENTOS DUROS

Se le da la definición a un recubrimiento duro a aquellas películas delgadas con las que se recubre una superficie de una pieza de uso técnico con la finalidad de proporcionarle una mejora en sus propiedades físicas y mecánicas de gran importancia para aplicaciones específicas como lo pueden ser: disminuir el coeficiente de fricción, aumentar la resistencia a la corrosión, introducir propiedades ópticas especiales, generar colores o texturas en la superficie.

El uso de recubrimientos para mejorar las propiedades tribológicas de componentes aplicados en las diferentes industrias es cada vez más frecuente. Un recubrimiento permite, en primer lugar, aumentar la vida en servicio pero existen también otros efectos positivos²¹, como lo son: la reducción de fricción, mejora de la resistencia al desgaste, diseño de componentes de bajo peso.

Teniendo en cuenta la flexibilidad en cuanto a composición y estructura del recubrimiento, las técnicas de PVD (*Physical Vapour Deposition*) y CVD (*Chemical Vapour Deposition*) son los procesos de deposición más utilizados. Los recubrimientos tienen espesores que oscilan entre micras y milímetros y la temperatura de deposición varía de temperatura ambiente hasta 1100 °C aproximadamente. Los materiales que constituyen los recubrimientos más comunes son los nitruros (TiN, CrN), carburos (TiC, WC/C) y óxidos como alúmina. Además, recubrimientos de MoS₂, DLC (*Diamond Like Carbon*) y diamante están siendo utilizados con gran éxito²².

Los recubrimientos de WC/C, MoS₂, y DLC, se conocen como recubrimientos de baja fricción debido a sus respectivos bajos coeficientes de fricción, comprendidos entre 0,05 y 0,25 en seco²³.

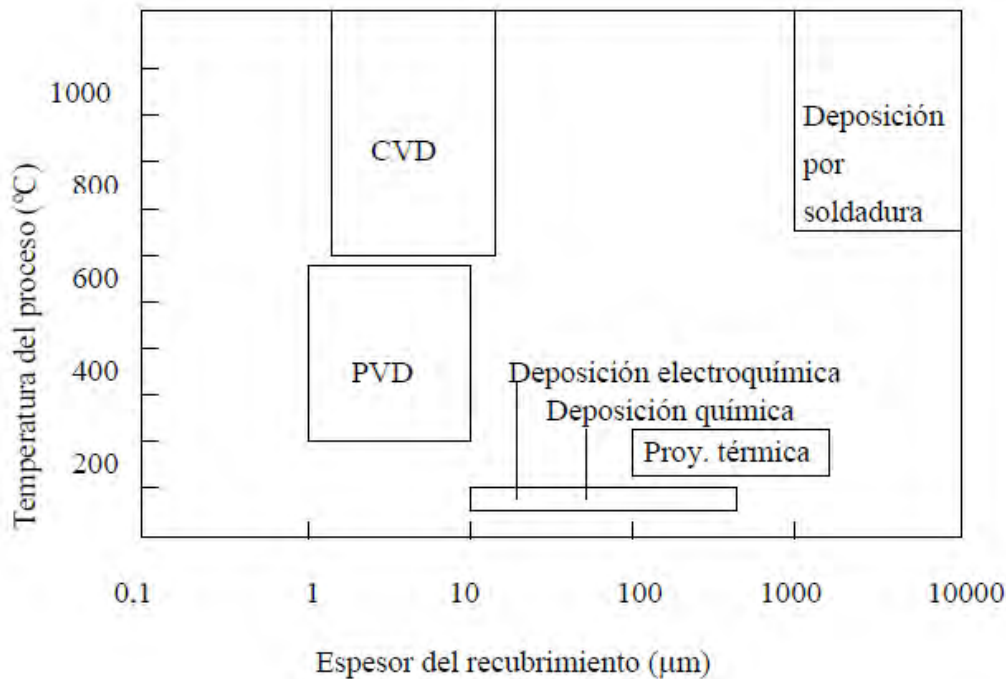
Por otro lado, se pueden añadir metales, nitruros o carburos a los recubrimientos de DLC amorfo para cambiar sus propiedades tribomecánicas o su adhesión al sustrato. Las cerámicas y los carburos cementados son los más resistentes a altas temperaturas y cualquier proceso de deposición puede ser utilizado. Sin embargo, para materiales como el aluminio, magnesio, y aleaciones base cobre, que tienen una baja temperatura de fusión, los procesos de deposición son todavía muy limitados, ver **Figura 1**.

²¹ Högmark, S.; Jacobsson, S. y Larsson, M. En: Wear. 2000. p. 246, 20-33.

²² DONNET C. Y ERDEMIR A.; Industrial Production of DLC Coatings En: Tribology of diamond-like carbon films; Springer Ed.; New York, USA. 2008. p. 14.

²³ Holmberg K. y Matthews A.; Coatings Tribology, Tribology Series, 28, Elsevier, Amsterdam, 1994.

Figura 1: Espesores de recubrimientos y temperaturas de deposición (en la superficie del sustrato) en función de la técnica de deposición empleada²⁴.



5.1.1 PELÍCULAS DE CARBÓN TIPO DIAMANTE (DLC- DIAMOND LIKE CARBON)

El carbón tipo Diamante (DLC) es un carbono amorfo (a-C) ó material de película fina de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) con una alta fracción de enlaces de carbono metaestables sp^3 .

Son conocidas tres fases a base de carbono-estable: grafito, diamante (fase de alta presión), y más recientemente carabina. Hay también una forma metaestable de carbono (carbono amorfo). El estado amorfo es un estado sólido de la sustancia que se caracteriza por sus propiedades isotrópicas y ausencia de punto de fusión.

El carbono amorfo (a-C) es un estado de carbono, metaestable e incluye una amplia gama de posibles arreglos atómicos y enlaces químicos. Hay varios tipos de materiales de carbono amorfos, por ejemplo, diversos tipos de negro (carbono amorfo disperso), como por ejemplo carbono vítreo, algunas fibras a base de carbono, películas de carbono amorfo obtenidos por el método PVD, CVD, entre otras. Estas películas tienen dureza visible y pueden ser llamadas películas de carbón tipo diamante²⁵.

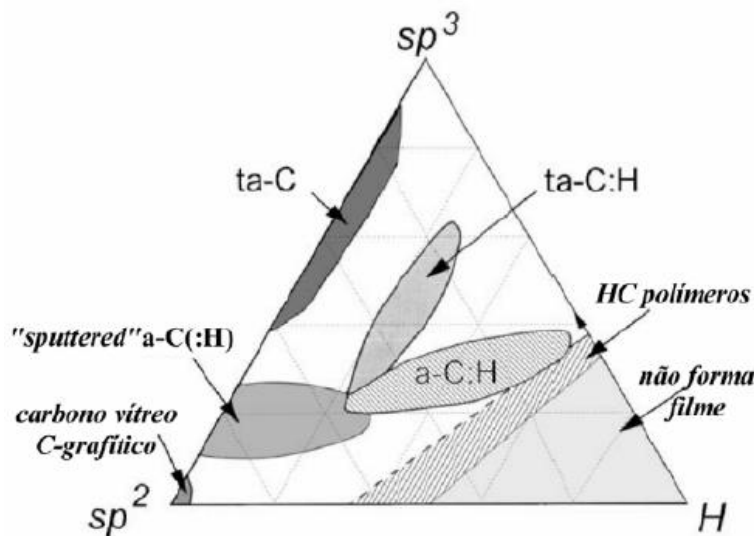
²⁴ Sung C. M. y Sung M., Carbon nitride and other speculative superhard materials. En: Materials Chemistry and Physics Jurnal. 1996 Vol. 43 No.1. p. 1-28.

²⁵ Dechandt S.; Caracterización de películas duras de carbón amorfo DLC depositados en polietileno de peso molecular ultra-alto empleado en prótesis ortopédicas. Trabajo de Grado Master Ingeniería Mecánica. Curitiba: Universidad federal de Paraná. Programa de Posgrado de Ingeniería Mecánica, 2005. p. 19-20.

En estas películas el carbono puede existir en tres formas de hibridación sp^3 , sp^2 y sp^1 cuya relación determina las diversas propiedades: mecánico, óptico, eléctrico, y de más²⁶.

Los tipos de DLC se pueden mostrar en un diagrama de fases ternario, como se muestra en la **Figura 2**. Esto muestra la fracción de sitios en la aleación que son $C\ sp^3$, $C\ sp^2$, o hidrógeno (H). El diagrama fue una primera derivada por Jacob y Moller²⁷. Se debe tener en cuenta que aquí la fracción total de átomos suma 1. Hay que tener cuidado con los casos citando la fracción sp^3 (de sólo C), o la relación H / C en lugar de la relación H / (C + H).

Figura 2: Diagrama de fase ternario para carbono amorfo²⁵.



El diagrama de fase consiste en tres regiones principales. La primera región es H- libre a- C a lo largo del eje de la izquierda. El sp^2 a-C es típicamente de carbón vítreo, o a-C hecha por pirólisis de polímeros de hidrocarburos o por evaporación, y no es DLC. Una a-C de mayor contenido sp^3 , aún sin H, se hace típicamente mediante pulverización catódica, y es un DLC. Las variantes modernas de pulverización catódica, incluyendo pulverización catódica por magnetrón desbalanceado pueden crear DLCs con altos contenidos sp^3 . A mayor contenido de sp^3 , hay un tipo específico de a-C designado como carbono amorfo tetraédrico o ta- C. Este se realiza a partir de haces de iones o plasma con una fracción alta de iones y una energía de iones en sentido estricto. Estos métodos incluyen la deposición de haces de iones de masa seleccionada (MSIB), de arco catódico filtrado al vacío

²⁶ Roberson J.; Diamond like amorphous carbón, En: Material Science and engineering. 2002 Vol. 37. p. 129-281.

²⁷ Pauling L. y Sturdivant J. H., The Structure of Cyameluric Acid, Hidromelonic Acid, and Related Substances. En: Proceedins of The National Academy of Sciences of The United Estates of America. 1937. p. 23:615-620.

(FCVA) y la deposición de ablación por láser pulsado (PLD)^{28,29}. La deposición se produce a temperatura ambiente.

La segunda región del diagrama de fase es la parte inferior derecha de la figura 1, donde el contenido de H es tan grande que el material no puede formar una red completamente conectada, sólo las moléculas de gas²⁷. La línea límite de esta región se define por las composiciones de C_2H_2 en el eje sp^2 -H y $(CH_2)_n$ en el eje sp^3 -H.

En medio de estas regiones se encuentra la región de materiales a-C:H. Este se produce típicamente por deposición de vapor químico mejorada por plasma (PECVD) de las moléculas de hidrocarburos, o por la pulverización reactiva de grafito en una atmósfera incluyendo H o por deposición de haz de iones a partir de un precursor de gas de hidrocarburo^{23, 30}. El típico PECVD ó proceso de pulverización producirá un a-C:H que se encuentra en la región indicada como a-C:H. Esto puede ir desde el material con sólo un contenido de 20 a 25% H hasta aquellos con contenidos muy altos de aproximadamente 60% H del número total de átomos.

Como el PECVD ha avanzado, es posible crear los llamados plasmas de alta densidad, tales como la resonancia electrónica por ciclotrón (ECR), plasma acoplado inductivamente (ICP), el rayo de plasma (PBS) o electrones Onda de resonancia con ciclotrón (ECWR). Estos métodos producen a-C:Hs más densos llamados carbono amorfo hidrogenado altamente tetraédrico o 'ta-C:H'^{31,32}. Los plasmas de alta densidad se obtienen operando a una presión inferior a la PECVD habitual y mediante el uso de campos magnéticos para dar camino de electrones de gran longitud, que anima a una ionización alta de plasma. Como mejoras de los procesos convencionales PECVD, las zonas de a-C:H y ta-C:H comienzan a fusionarse.

5.2 TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN

Existen distintos métodos de aplicación de recubrimientos o de modificación superficial (películas delgadas), con los cuales se pueden obtener materiales con una gran variedad de estructuras cristalinas, logrando obtener con esto múltiples propiedades y aplicaciones, se dividen en cuatro categorías: procesos de estado gaseoso, procesos de estado de solución, procesos de estado fundido o semi-fundido y procesos de estado sólido. Solo serán descritos los procesos de estado gaseoso, ya que los recubrimientos

²⁸ DeVries R.C., Inventory on Innovative Research : The Case Of C_3N_4 . En: Materials Research Innovations Journal Seek. 1997. p. 1:161-162.

²⁹ Han H. X. y Feldman B. J., Structural, optical, and electrical properties of amorphous hydrogenated carbon nitride. En: Materials Research Society Symposium Proceedings, 1987. p. 95:347-352.

³⁰ Carbon nitride seen out-muscling diamonds. American Metal Market, junio 10, 1992.

³¹ Diamonds may no longer be hardest substance-carbon nitride. American Metal Market, julio 28, 1993

³² As hard as diamond? Tracking the elusive carbon nitride. En: Science News, junio 5 de 1999.

desarrollados en este proyecto fueron obtenidos mediante los procesos pertenecientes a este grupo.

Los procesos de estado gaseoso usan técnicas de ingeniería de superficies en las cuales el recubrimiento o el material empleado para el tratamiento pasan a través de un estado gaseoso o fase de vapor antes de ser depositados sobre la superficie. Los principales sub-grupos de estos procesos de recubrimiento son “*Chemical Vapor Deposition*” (CVD) y “*Physical Vapor Deposition*” (PVD).

La deposición física de vapor (PVD), es una técnica mediante la cuales se puede depositar un material sobre otro mediante su evaporación o pulverización, esta deposición se logra variando los parámetros que controlan el proceso, como tensión, temperatura, corriente, presión y contaminación del ambiente. En la fabricación de implantes, se han utilizado métodos de modificación de superficies físicos y químicos, tales como, “ion beamsputtering”, “physical vapor deposition” (PVD), “chemical vapor deposition” (CVD), “plasma spray”, “ion beamimplantation”, entre otros, que proveen al material base, resistencia al desgaste y la corrosión³³.

Independientemente de la técnica utilizada, el proceso de deposición se puede dividir en tres etapas:

Etapas 1: Creación de la fase gas mediante, por ejemplo, evaporación o bombardeo.

Etapas 2: Transporte de las especies en fase gas desde la fuente hacia el sustrato. Durante dicho transporte, estas especies pueden ser ionizadas creando un plasma.

Etapas 3: Condensación sobre el sustrato de las especies gaseosas y posterior nucleación y crecimiento de la capa mediante, entre otros posibles procesos, difusión. El proceso de nucleación y crecimiento es muy sensible al bombardeo de especies iónicas en cuanto a la microestructura, composición, impurezas y tensiones residuales resultantes.

El control de estas tres etapas determina la flexibilidad del proceso. En PVD las tres etapas se pueden controlar independientemente, hecho que permite un mejor control de la velocidad de deposición y de la estructura y propiedades del recubrimiento. En cuanto a CVD, todo el proceso tiene lugar sobre el sustrato y las tres etapas no se pueden controlar separadamente, de modo que si se decide establecer la temperatura del sustrato también queda fijada, en consecuencia, la velocidad de deposición, la estructura y propiedades del recubrimiento.

³³Bunshah, R. Handbook of Hard Coatings. New Jersey, USA. Noyes Publications. 2001. p. 4-72.

5.2.1 CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD)³⁴

En el proceso de CVD, el elemento que se quiere depositar se introduce en forma de compuesto junto con otros compuestos que darán, a su vez, los otros elementos del recubrimiento. Una vez dentro de la cámara de reacción, las moléculas difunden hacia el sustrato precalentado, se adsorben en la superficie del sustrato y reaccionan formando el recubrimiento. Los elementos que constituyen el gas pero que no forman parte del recubrimiento salen de la cámara como productos residuales.

5.2.2 PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD)³⁴

Existen diferentes variantes del proceso de PVD pero éstas se pueden dividir en dos categorías generales, bombardeo y evaporación, términos que se refieren al mecanismo mediante el cual las especies sólidas iniciales pasan a fase gaseosa.

Los recubrimientos obtenidos por PVD presentan un amplio rango de aplicaciones: decoración, recubrimientos tribomecánicos, películas superconductoras, etc. Por otro lado, el espesor de los recubrimientos puede variar entre Ångström y milímetros. Metales, aleaciones, compuestos cerámicos y también algunos materiales orgánicos pueden ser depositados por técnicas de PVD.

El PVD por arco catódico es una de las técnicas más utilizadas para la deposición de recubrimientos basados en Ti. La transición del componente metálico de la fase sólida a vapor se lleva a cabo por calentamiento de una fuente de evaporación. Mediante un arco de alta energía se calienta el cátodo y se genera un plasma consistente en vapores metálicos altamente ionizados. Simultáneamente, se introduce en la cámara el gas reactivo que contiene los componentes no-metálicos del recubrimiento (en este caso, el nitrógeno). Durante el proceso de deposición, se hace girar las piezas para asegurar que el recubrimiento tenga un espesor uniforme.

Una elevada velocidad de ionización conduce a una alta energía de deposición y a la formación de una capa densa. Por el efecto del bombardeo iónico, los recubrimientos depositados también exhiben un elevado nivel de adhesión al sustrato. Durante este proceso, los iones metálicos pueden penetrar la red del sustrato a niveles de Ångström, induciendo cierta rugosidad a nivel atómico que puede ser la responsable de la buena adherencia del recubrimiento al sustrato³⁵.

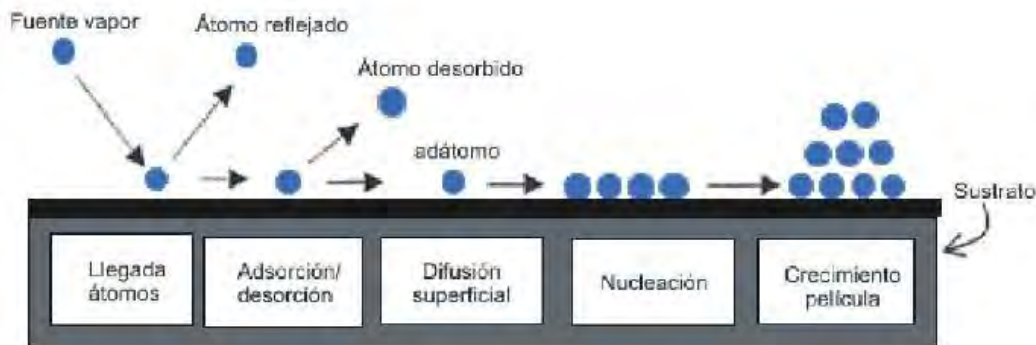
³⁴ Bunshah, R. Handbook of Hard Coatings. New Jersey, USA. Noyes Publications. 2001. p. 4-72.

³⁵ PalDey, S. y Deevi, S.C. En: Materials Science and Engineering, 2003 A342. p. 58-79.

El crecimiento de una película atómica ocurre como resultado de la condensación de átomos que están móviles en la superficie (adátomos). Las propiedades de una película de material formado por cualquier proceso PVD depende de los siguientes factores que afectan el crecimiento de la película y las propiedades, como son la condición superficial, la rugosidad, contaminación o composición, parámetros del diseño del proceso de depósito, detalles del crecimiento de la película sobre el sustrato y las propiedades mecánicas del mismo³⁶.

En la **Figura 3**, se pueden observar las diferentes etapas en el crecimiento de recubrimientos.

Figura 3: Etapas de crecimiento de películas delgadas³⁷.



5.2.2.1 TÉCNICA DE SPUTTERING

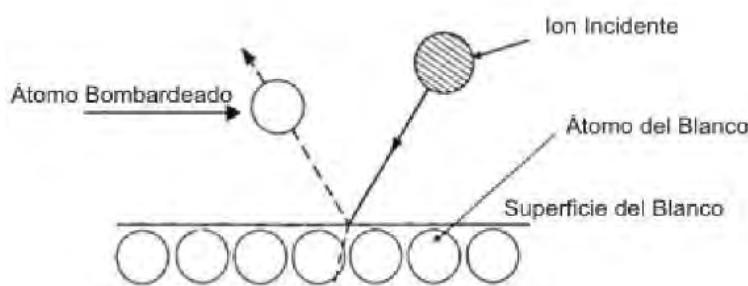
La técnica de sputtering es aplicada en deposición de películas delgadas usadas en diferentes aplicaciones, para esto, se usa una superficie sólida denominada „blanco“, la cual es bombardeada con partículas energéticas, usualmente iones de gas noble acelerados en un campo eléctrico, como se observa en la **Figura 4**, el cual realiza una transferencia de momento y se da una vaporización física de los átomos de dicho blanco³⁴, que son retro dispersados debido a las colisiones entre los átomos superficiales y las partículas energéticas³⁸.

³⁶ D. M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing Film Formation. Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control. New Jersey. Noyes Publ. 1998. p.943.

³⁷ K. S. SreeHarsha, Principles of physical vapor deposition of thin films, Elsevier. Londres. 2006. p. 1160.

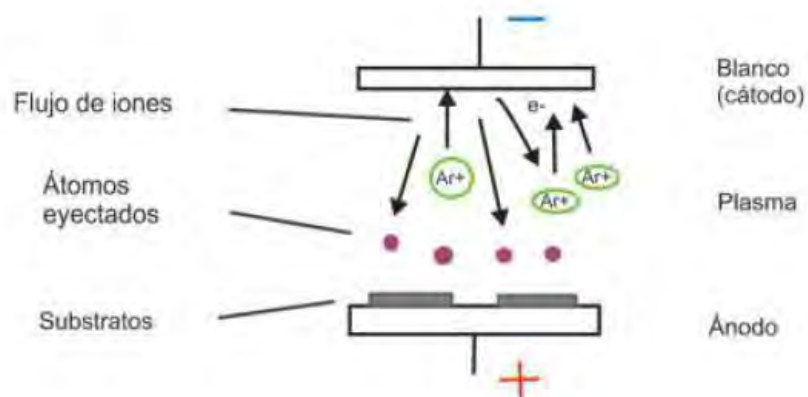
³⁸ K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials. Yokohama: William Andrew Publishing. 2004 Vol. 97, no. 9. p. 533.

Figura 4: Interacción ión-blanco en la técnica de sputtering³⁵.



La configuración más simple de esta técnica es un ánodo y un cátodo dentro de un sistema de vacío, bajo las condiciones correctas, con voltaje adecuado entre los electrodos y una presión de gas apropiada³⁹, el gas se ioniza y se convierte en una descarga de plasma, de esta forma, los iones bombardean el blanco (cátodo) y estos átomos dispersados se ubican en el sustrato a recubrir(que se ubica en el ánodo), y así se forman las películas mediante esta técnica **Figura 5**.

Figura 5: Esquema de recubrimiento usando la técnica Sputtering⁴⁰



Varios sistemas de sputtering han sido propuestos para el depósito de películas delgadas incluyendo diodo DC, DC magnetrón balanceado y desbalanceado, DC magnetrón pulsado, entre otros.

5.3 PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS

Los parámetros de deposición (temperatura del sustrato, características del plasma, tiempo de ataque, etc.) y las características del sustrato (composición, microestructura, topografía) determinan las características del recubrimiento (espesor, composición química, microestructura, topografía, etc.). Por otra parte, la composición y microestructura del

³⁹ S. Rosnagel, Sputtering and Sputter Deposition. En Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques, 2001. p. 319–348.

⁴⁰ F. Agulló; J. M. Abella. , Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, Editorial J. M. Abella, 2003. p. 701.

sustrato y del recubrimiento definen sus respectivas propiedades térmicas, químicas y mecánicas de modo que todo el conjunto de propiedades del sustrato y del recubrimiento establece las propiedades tribomecánicas del sistema, esto es, las propiedades de fricción y la resistencia contra el daño superficial ocasionado por deformación, abrasión, erosión, impacto repetitivo, etc.

Por otro lado, el sustrato rige la nucleación y el crecimiento del recubrimiento de tal manera que la preparación superficial del mismo juega un papel de gran importancia en la adhesión (sustrato – recubrimiento) y en la topografía del recubrimiento.

- **TOPOGRAFÍA**

Para reducir las tensiones asociadas al contacto microscópico entre las asperezas de las superficies implicadas, la rugosidad del recubrimiento debe ser la menor posible. Del otro lado, en la mayoría de las operaciones de mecanizado, el acabado superficial del componente a fabricar depende del acabado superficial de la herramienta.

Puesto que un recubrimiento no puede ser más liso que su sustrato, el acabado superficial de este último antes de la deposición del recubrimiento cumple un papel muy importante. Asimismo, el sustrato juega un papel destacable sobre la mejora de la adhesión de recubrimientos que presentan altas tensiones residuales.

No obstante, no existe un acabado superficial óptimo para todas aplicaciones. Esto es, en ciertas aplicaciones es necesaria una baja rugosidad mientras que en otras donde se utiliza, por ejemplo, lubricantes, se requiere un determinado grado de rugosidad para retenerlos.

- **ADHESIÓN**

La adhesión (sustrato – recubrimiento) es un parámetro vital en las aplicaciones de componentes recubiertos. Los ensayos de adhesión originan un campo externo de tensiones en la intercara que provoca el fallo medible de la cohesión. Ya que el campo de tensiones depende de la geometría, del modo de carga (indentación, rayado, impacto, abrasión, etc.) y de los parámetros elásticos y plásticos del sustrato y del recubrimiento, el valor de adhesión adquirido es sólo representativo del ensayo particular del cual ha sido obtenido, es decir, la relación entre los parámetros involucrados es tan complicada que no hay una teoría general que pueda prevenir del fallo de la adhesión en una situación real²⁶.

- **DUREZA**

La dureza es la característica más usada para valorar la calidad de un recubrimiento y prever su comportamiento en diferentes aplicaciones. Sin embargo, aunque la dureza sea un parámetro significativo, no se debe exagerar su importancia. En el caso de desgaste abrasivo entre dos sólidos, la resistencia al desgaste está relacionada con la dureza si los abrasivos o la superficie abrasiva son más duros que la superficie que se está desgastando.

Pero actualmente, la mayoría de las contra superficies en aplicaciones tribológicas tienen una dureza inferior a 20 GPa, es decir, un valor menor a la dureza de la mayoría de los recubrimientos obtenidos por PVD y CVD
Tabla 1. La dureza intrínseca se puede conocer mediante nanoindentación.

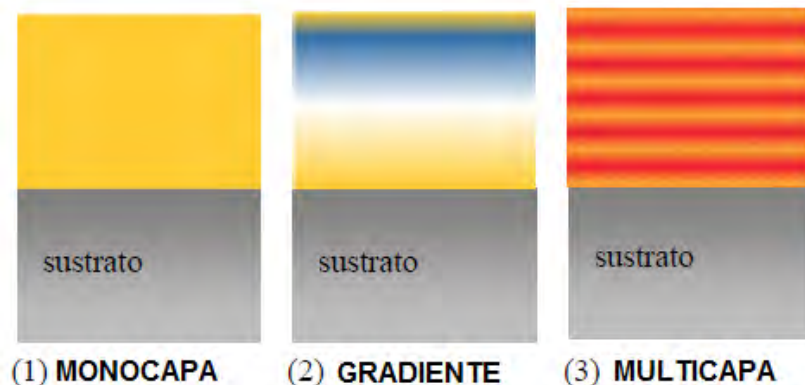
Tabla 1: Dureza de algunos recubrimientos obtenidos por PVD y CVD²³.

PVD		CVD	
Material	Dureza (GPa)	Material	Dureza (GPa)
TiN	20 - 24	TiC	28 - 35
CrN	18 - 20	Al ₂ O ₃	18 - 23
MoS ₂	0,6 - 15	Diamante	80 - 100
DLC	5 - 30		
TiAlN	26 - 30		
WC/C	12 - 18		

- **ESTRUCTURA**

Los tipos de recubrimientos más usuales son monocapa, multicapa y recubrimientos con funcionalidad gradiente, **Figura 6.**

Figura 6: Tipos de recubrimientos.



La mayoría de los recubrimientos comerciales depositados mediante PVD y CVD son monocapa. De entre ellos, los más comunes son TiN, TiC, CrN, alúmina y DLC. Sin embargo, en algunas aplicaciones, se depositan varias capas de composición diferente dando lugar a un recubrimiento tipo sándwich.

En referencia a los recubrimientos con funcionalidad gradiente, una de las mayores ventajas que exhiben es la disminución de las tensiones existentes en la intercara (sustrato – recubrimiento), gracias a la suave transición de propiedades mecánicas desde el uno hasta el otro⁴¹.

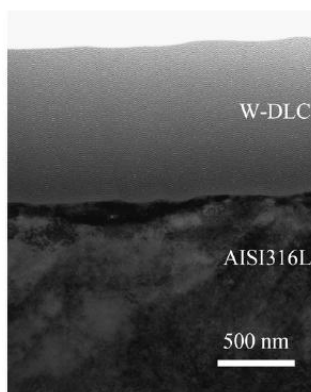
En cuanto a los recubrimientos multicapa, éstos se diferencian de los de tipo sándwich por poseer una estructura donde una unidad se repite periódicamente. Estos recubrimientos son más duros y más tenaces que los recubrimientos homogéneos constituidos por el mismo material ya que la estructura laminar dificulta el deslizamiento de dislocaciones y la propagación de fisuras⁴².

La adición de nano clusters metálicos dentro de una matriz DLC es también considerada como un buen método para reducir los esfuerzos residuales de los recubrimientos. Concerniente a las propiedades tribológicas, el DLC dopado con metales (Me-DLC) presenta resultados muy prometedores en términos de aplicaciones industriales. En la **Figura 7** se presenta un recubrimiento de W-DLC depositado sobre aceros inoxidables, con espesor de alrededor 1µm, el cual ha sido utilizado como capa intermedia entre el sustrato (acero inoxidable) y capas de DLC puro. Los resultados de estos experimentos muestran bajos coeficientes de fricción y una relación entre la baja rugosidad de las muestras y la adhesión entre las capas DLC y la intermedia de W-DLC.

⁴¹ Sugimura, Y.; Lim, P. G. y Shih C. F.; S. Suresh. Fracture Normal to a Bimaterial Interface: Effects of Plasticity on Crack-tip Shielding and Amplification, En: Acta Metallurgica Et Materialia., Marzo de 1995 Vol. 43 Issue 3, p. 1157.

⁴² Sugimura, Y.; Lim, P. G. y Shih C. F.; S. Suresh. Fracture Normal to a Bimaterial Interface: Effects of Plasticity on Crack-tip Shielding and Amplification, En: Acta Metallurgica Et Materialia., Marzo de 1995 Vol. 43 Issue 3, p. 1157.

Figura 7: Imagen TEM de un recubrimiento W-DLC sobre un sustrato de acero inoxidable 316 L⁴³.



Por otro lado, también se ha considerado la adición de silicio dentro del recubrimiento DLC para reducir los esfuerzos internos de compresión⁴⁴ y la estabilidad térmica⁴⁵. La incorporación de silicio también ha sido evaluada para reducir la adhesión bacterial en recubrimientos DLC⁴⁶. En esta última referencia mencionada, la adhesión bacterial fue evaluada sobre recubrimientos Si-DLC depositados sobre sustratos de acero inoxidable 316L con bacterias tipo *Pseudomonasaeruginosa*, *Staphylococcus-epidermidis* y *Staphylococcusaureus*, las cuales son aquellas que frecuentemente causan infecciones asociadas a dispositivos médicos.

5.4 APLICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS

Los usos de los recubrimientos duros en la actualidad son de suma importancia y pueden ser aplicados en una gran cantidad de áreas tecnológicas y científicas, algunas de las más significativas son:

- Herramientas de corte de alta velocidad.
- Matrices de embutición y conformado para materiales tenaces.
- Moldes para inyección de metales semifundidos.
- Moldes para inyección de plásticos con cargas abrasivas.
- Piezas sometidas a deslizamiento o rodadura en seco.
- Superficies sometidas a deslizamientos a gran velocidad.
- Cerámica decorativa destinada a usos con gran desgaste.

⁴³ Takeno T., Sugawara T., MIKI H., Takagi T. *Diamond & Related Materials*, 2009 Vol. 18. p. 1024.

⁴⁴ GANGOPADHYAY A.K., WILLERMET, P.A. TAMOUR M.A., VASSELL W.C. *Tribology International Journal*. 1997 Vol. 30. p. 9–18

⁴⁵ WU W.J., HON M.H. *Thermal Stability of Diamond-like Carbon Films With Added Silicon* En: *Surface Coatings Technology*. 1999 Vol. 111 Issues 2-3. p. 134–140.

⁴⁶ ZHAO Q., LIU Y., WANG C., WANG S. *Evaluation of Bacterial Adhesion on Si-doped Diamond-like-carbon Films*. En: *Applied Surface Science* 2007 No. 253 Issue 17. p. 7254

Si se habla específicamente de las películas delgadas de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), también llamado DLC, han sido el foco de la investigación de las últimas dos décadas debido a su atractiva combinación de propiedades incluyendo alta conductividad térmica, biocompatibilidad, alta dureza, bajo coeficiente de fricción y tasa de desgaste. Un breve resumen de estas aplicaciones se pueden observar en la **Tabla 2**⁴⁷.

Tabla 2: Resumen de las propiedades y aplicaciones de películas delgadas de carbono tipo diamante. Texto en paréntesis indica aplicaciones potenciales.

PROPIEDADES	TIPO DE USO	APLICACIONES
Transparencia en visible e IR; banda óptica = 1.0-4.0 Ev	Recubrimientos ópticos	Revestimientos reflectantes anti desgaste y revestimientos resistentes para IR óptica
Inercia química a los ácidos, álcalis y disolventes orgánicos	Recubrimientos químicamente pasivantes	Protección contra la corrosión de los medios magnéticos, dispositivos biomédicos
Alta Dureza (5-80 GPa); bajo coeficiente de fricción <0,01-0,7	Tribológico, recubrimientos resistentes al desgaste	Discos duros magnéticos, cintas magnéticas, hojas de afeitar (rodamientos, engranajes)
Nano smooth	Recubrimientos muy delgados <5nm	Los medios magnéticos
Amplia gama de resistividad eléctrica = 10^2 - 10^{16} Ω /cm	Revestimientos aislantes	Películas aislante
Constantes dieléctricas bajas <4	Emisión de campos dieléctricos de bajo-K	(Dieléctrica de interconexión) (Campo de las pantallas planas de emisión)

5.4.1 APLICACIÓN DE PELÍCULAS DE DLC EN LA INDUSTRIA MECÁNICA Y DE FABRICACIÓN

En la industria existen una serie de aplicaciones como por ejemplo en el moldeo o la industria de la automoción que requieren reducción en el coeficiente de fricción y la eliminación de transferencia adhesiva de plástico a la herramienta. A pesar del hecho que los recubrimientos basados en PTFE, WS₂ o MoS₂ han mostrado una baja afinidad para adherirse a los plásticos o para la reducción de la fricción, su uso está limitado a unas pocas aplicaciones debido a su baja dureza superficial y una alta tasa de desgaste.

En comparación, los revestimientos descritos generalmente como DLC presentan buenas propiedades de fricción y adhesión reducida del material esto combinado con una alta dureza superficial del recubrimiento. Adicionalmente, estas películas ofrecen una protección elevada contra el desgaste abrasivo en comparación con muchos de los otros recubrimientos existentes en el mercado. Teniendo en cuenta su excelente comportamiento a la fricción, las películas de DLC pueden ser

⁴⁷ A. Grill, Diamond-like carbon: state of the art. En: Diamond and Related Materials, 1999 Vol. 8. p. 428- 434.

usadas en herramientas de corte ya sean bajo condiciones de lubricación o secas. Esto hace que el DLC sea ideal para aplicaciones que requieran procesos libres de lubricante, como lo es en la industria de producción de alimentos y tecnología médica. Además, los recubrimientos de DLC son inertes, lo que ofrece una buena protección contra la corrosión al tiempo que reduce la tendencia a la adhesión del material de la pieza.

Adicional a estas propiedades muy útiles, un aspecto importante es que el DLC puede producirse incluso a temperaturas muy bajas. En este caso, prácticamente no hay limitaciones en la selección de los materiales de sustrato a recubrir⁴⁸.

5.4.2 APLICACIÓN DE PELÍCULAS DE DLC EN LA INDUSTRIA BIOMÉDICA

El carbón tipo diamante (DLC) tiene propiedades tribológicas sobresalientes y es, además, bien tolerado por el cuerpo humano. Debido a esta combinación de propiedades, se han realizado esfuerzos de investigación y desarrollo hacia el uso de recubrimientos de DLC en aplicaciones biomédicas. Se ha demostrado que los recubrimientos de DLC no generan ningún efecto adverso en contacto con las células y que el DLC puede ser considerado biocompatible in vivo y también in vitro. El DLC también tiene una excelente hemocompatibilidad en implantes cardiovasculares recubiertos con DLC tales como válvulas de corazón artificiales, bombas de sangre, y stents que ya se encuentran disponibles comercialmente. Los diferentes estudios presentados han demostrado que el DLC tiene la capacidad de reducir el desgaste, mas o menos dependiendo del lubricante usado, en los implantes de soporte de carga cuando se desliza contra metales o en contra de DLC. Sin embargo, parece ser que cuando se desliza DLC contra polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) en presencia de fluidos corporales, las buenas propiedades tribológicas que demuestra el DLC en el aire no se pueden obtener. Los experimentos in vitro de DLC de deslizamiento contra UHMWPE aparentemente mostraron resultados diferentes, debido a variaciones en las configuraciones experimentales (Pin on Disk, simulador de cadera y rodilla, rugosidad de la superficie) y, especialmente, los diferentes líquidos utilizados como lubricantes. En algunas aplicaciones médicas, tales como alambres guía, catéteres de tracto urinario, y arcos de ortodoncia, experimentos in vitro e in vivo en las partes recubiertas con DLC mostró un comportamiento tribológico mejorado. Al implantar un recubrimiento de DLC en un material se debe tener en cuenta que la capa de reacción en la interfaz del sustrato debe tener un alta durabilidad química en condiciones in vivo para garantizar la vida útil de la adhesión⁴⁹.

⁴⁸ DONNET C. Y ERDEMIR A.; Industrial Production of DLC Coatings En: Tribology of diamond-like carbon films; Springer Ed.; New York, USA. 2008. p. 457.

⁴⁹ DONNET C. Y ERDEMIR A.; DLC Films in Biomedical Applications En: Tribology of diamond-like carbon films; Springer Ed.; New York, USA. 2008. p. 494.

6 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

6.1 PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS

En el proceso de mecanizado de las piezas para la realización de los ensayos tribológicos se utilizan diferentes procesos, según los recursos disponibles tanto del laboratorio de procesos de manufactura y el laboratorio de materiales del Departamento de Energética y Mecánica, ambos pertenecientes a la Universidad Autónoma de Occidente.

6.1.1 MECANIZADO DE LOS SUSTRATOS

El mecanizado de las probetas se hace a partir de una barra cilíndrica maciza de acero inoxidable 316L, con un diámetro de 19 mm. Para ello, se realiza un número de cortes iguales a lo largo del eje longitudinal perpendicularmente. Este corte se llevó a cabo mediante el uso de una cortadora de disco abrasivo, la cual no induce deformaciones y asegura un corte limpio, en la **Figura 8** se muestra el equipo de corte empleado. Posteriormente cada trozo obtenido es montado en un torno convencional para obtener las dimensiones requeridas de las probetas y asegurar que sus áreas transversales sean paralelas, es decir mediante un refrentado de cada una de sus caras hasta obtener un espesor de 5 mm. Una vez obtenidas las dimensiones deseadas en cada una de las probetas se realiza un lijado manual con lijas de diferente denominación 320, 400, 600, 1000 y 1200 y se obtiene el rectificado de acondicionamiento, para finalmente ser pasadas por fieltros humedecidos con solución de alúmina como abrasivo y así darles el acabado tipo espejo a cada una de las ellas ver **Figura 9 y 10**. Por este procedimiento se obtienen 25 piezas a ser ensayadas.

Figura 8: Cortadora de disco abrasivo, Universidad Autónoma de Occidente.



Figura 9: Filtros humedecidos con solución de alúmina.



Figura 10: Acabado tipo espejo acero inoxidable 316L.



6.1.2 LIMPIEZA DE LAS PROBETAS

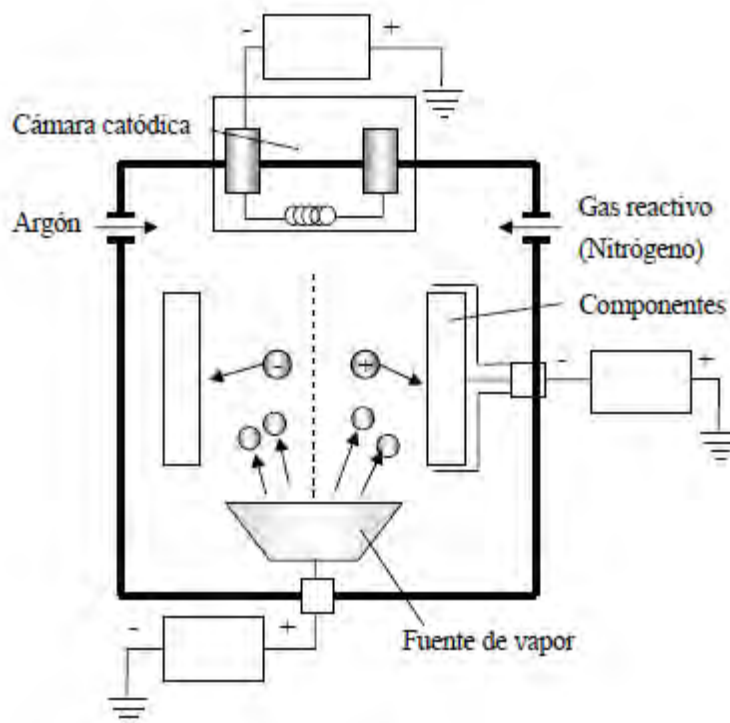
Para proteger del óxido las piezas a ser ensayadas, luego del rectificado y pulido con las series de lijas, se sumergen en alcohol absoluto al 90%, el tiempo suficiente para asegurarse que estén exentos de cualquier sustancia contaminante y lubricante. A continuación se secan con una secadora manual, para después ser guardadas adecuadamente en bolsas plásticas identificadas y numeradas.

Cada uno de los sustratos de acero inoxidable 316L sin capas de W-DLC/Si-DLC fueron limpiadas antes de los ensayos de tribología utilizando los equipos de ultrasonido.

6.2 PREPARACIÓN Y DEPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Para el desarrollo de esta fase del proyecto se usó la técnica conocida por su nombre en inglés: Magnetron Sputtering (Pulverización catódica asistida con campos magnéticos). En la **Figura 11** se muestra un esquema del proceso de Magnetron Sputtering usado para la fabricación de las muestras.

Figura 11: Esquema del proceso de pulverización catódica asistida con campos magnéticos⁵⁰.



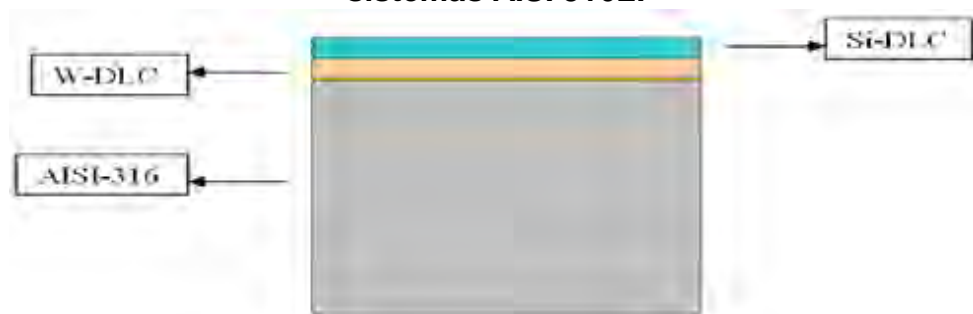
Las películas se fabricaron en el interior de la cámara de vacío del equipo, el material de recubrimiento se posiciona enfrente del producto a recubrir. La cámara se llena con gas de argón y se aplica una tensión de varios cientos de voltios. Esto enciende un plasma que consiste de partículas de argón con carga positiva (iones de argón) y electrones libres. Los iones de argón con carga positiva son acelerados en dirección al cátodo con carga negativa. Allí colisionan con la superficie del cátodo con una elevada energía cinética que puede alcanzar varios cientos de electrovoltios (eV). Esto tiene el efecto de que las partículas de argón desplazan átomos de la superficie del cátodo para sputtering. Entonces se aplica un potencial entre la cámara de vacío y el sustrato. Esto acelera las partículas del material duro en dirección a la pieza a recubrir. Allí reaccionan con un gas reactivo suministrado desde el exterior y se depositan en la pieza en forma de una capa fina.

⁵⁰ Casas, B. Influencia de la integridad superficial en la respuesta mecánica y al contacto de carburos cementados WC-Co. Tesis Doctoral. Barcelona, España: Universitat Politècnica de Catalunya, 2002.

Los sustratos usados para todas las fases del proyecto corresponden a aceros inoxidables AISI 316L, el cual fue comprado en forma de barra y cortado en piezas de 3/4 in. de diámetro y 0.5 cm de espesor. Las muestras fueron pulidas hasta obtener una superficie tipo espejo, la cual pasará al proceso siguiente para realizarse las capas de estudio.

Después de realizada la preparación se procedió a fabricar las películas sobre los sustratos de acero inoxidable en donde se trabajó con el modelo presentado por la **Figura 12**, en el cual seguido de la intercara de Titanio, se depositó el W-DLC y luego el Si-DLC.

Figura 12: Distribución de los Recubrimientos W-DLC/Si-DLC sobre los sistemas AISI 316L.



6.2.1 RECUBRIMIENTO DE CAPAS INDIVIDUALES

En el laboratorio de Recubrimientos Duros UHV Technologies en Fort Worth, Texas, Estados Unidos, se depositaron recubrimientos de tipo capas individuales de W-DLC y Si-DLC, con el objetivo de estudiar la influencia del contenido de W y Si en el DLC sobre las propiedades físicas y químicas. Las condiciones para el diseño de las multicapas se presentan en la **Tabla 3**.

Tabla 3: Condiciones experimentales utilizadas durante el proceso de deposición de los recubrimientos tipo capas individuales de W-DLC y Si-DLC.

Variables	Material	
	W-DLC	Si-DLC
Temperatura de trabajo (°C)	300	300
Presión de fondo (mbar)	1.4×10^{-6}	1.4×10^{-6}
Presión de trabajo (mbar)	2×10^{-3}	2×10^{-3}
Distancia blanco-sustrato (cm)	7	7
Tiempo de deposición (min)	60	60
Tipo de blanco	W-DLC	Si-DLC
Diámetro blanco (cm)	10	10
Pureza del blanco (%)	99.99	99.99
Potencia del blanco r.f (W)	400	350
Flujo de Ar (sccm)	50	50
Relación (%) Ar/Mezcla	100/1	100/1
Sustratos	Si (100)y Acero (AISI 316L)	Si (100) y Acero (AISI 316L)
Espesor (μm)	2	
<i>Voltaje bias r.f. (V)</i>	-50	

6.2.2 RECUBRIMIENTO TIPO MULTICAPAS

Con el objetivo principal de identificar las mejores propiedades de las capas individuales, las multicapas fueron indentadas con el tiempo de deposición y los parámetros de proceso constantes, usando como referencia el depósito de las capas individuales. En el caso de las multicapas todas las variables de proceso fueron constantes excepto el número de bicapas (n) y/o el periodo de las bicapas (Λ), por lo cual, el espesor de las multicapas de igual forma fue constante ($3 \mu\text{m}$). La **Tabla 4** resume las condiciones experimentales utilizadas durante el proceso de deposición de los recubrimientos tipo multicapas.

Tabla 4: Condiciones experimentales utilizadas durante el proceso de deposición de los recubrimientos tipo multicapas de W-DLC/Si-DLC.

Variables	Material
	W-DLC/Si-DLC
Temperatura de trabajo (°C)	300
Presión de fondo (mbar)	1.4×10^{-6}
Presión de trabajo (mbar)	2×10^{-3}
Distancia blanco-sustrato (cm)	7
Tiempo de deposición (min)	180
Tipos de blancos	W-DLC + Si-DLC
Diámetro blanco (cm)	10
Pureza del blanco (%)	99.99
Potencia del blanco r.f (W)	400 –W-DLC y 350- Si-DLC
Flujo de Ar (sccm)	50
Relación (%) Ar/N ₂	100/1
Sustratos	Si (100) y Acero (AISI 316L)
Voltaje bias r.f. (Vol)	-50
Numero de bicapas (n)	1, 25, 75, y 100
Periodicidad (nm)	1500, 120, 60 y 40

6.2.3 CANTIDAD DE MONTAJES Y EL NÚMERO DE BICAPAS

La cantidad de montajes y el número de probetas se estimaron como producto del diseño de experimento donde se contempla las probetas requeridas para la valoración de las variables de respuesta y las variables explicativas **Tabla 5**.

Tabla 5: Cantidad de Montajes para el proceso de deposición de los recubrimientos tipo capas individuales de W-DLC, Si-DLC y multicapas de W-DLC/Si-DLC.

Sistema	Cantidad de Montajes
Capa individual de W-DLC	1
Capa individual de W- Si-DLC	1
Multicapas de W-DLC/Si-DLC	4
Total	6

6.3 CARACTERIZACIÓN RAMAN

Para caracterizar la estructura de las películas de W-DLC y Si-DLC, depositadas sobre sustratos de acero AISI 316, con dimensiones de 5mm de grosor y 1 pulgada de diámetro, se usó un espectrofotómetro Raman con focal marca Horiba Jobin Yvon, Modelo Labram HR de alta resolución, y con las especificaciones mostradas en la **Tabla 6**:

Tabla 6: Especificaciones de Espectrómetro Raman.

Distancia focal	800mm.
Laser spot size:	de 1 a 300 mm.
Detector CCD	resolución de 1024x256 pixeles.
Rango espectral optimizado	400 – 1100 nm.
Rejillas de difracción	1800 y 600 líneas/mm.
Resolución espectral	0.3 cm^{-1} a 680 nm con 1800 líneas/mm.
Resolución espacial	un micrómetro lateral y dos micrómetros axial con excitación de 680 nm
Microscopio confocal Nikon	modelo BX41 con objetivos de plano acromático de 10X, 50X y 100X.
Tipo de Cámara	video a color para visión de la muestra.
Láser He/Ne	633 nm de 17mW.
Láser de diodo	785 nm de 80 mW.
Software	Labspec bajo windows para operación del equipo, adquisición y tratamiento de datos.

Teniendo en cuenta estos parámetros, se requiere para el presente estudio analizar los espectros en un intervalo de 1000 a 1900 cm^{-1} por ajuste de curva usando un pico de forma de la distribución gaussiana y un fondo lineal⁵¹.

El análisis se realizó después de cada paso de pulverización catódica de las probetas, esto con el fin de caracterizar el estado químico de los elementos presentes en los revestimientos W-DLC y Si-DLC seleccionados. Los perfiles de los picos expuestos son usados para investigar el estado químico de los átomos de carbono mediante su deconvolución en la curva gaussiana, usando el software Origen versión 9.1. La relación entre los enlaces sp^3 y sp^2 contenidos fue determinada por el área bajo la curva.

⁵¹ Liu H.X., Jiang Y.H., Zhou R., Tang B.Y. Corrosion resistance and Mechanical Property of AZ31 Magnesium Alloy by N/Ti Duplex Ion Implantation, En: CNKI Jurnal. Agosto de 2011.

6.4 PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS (DESGASTE)

De manera aleatoria se tomaron sustratos con capas de W-DLC/Si-DLC, a las cuales se les realiza pruebas de rugosidad, coeficiente de fricción y volumen de desgaste, con el objetivo de realizar un análisis y caracterización frente a las propiedades mecánicas de las probetas.

6.4.1 ENSAYO DE RUGOSIDAD

Para esta prueba se usó un perfilómetro de contacto XP-2 de superficie tipo lápiz y como tal está diseñado para mediciones de muy alta resolución (Z) de topografía de la superficie en una amplia variedad de muestras, perteneciente al laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales (RDAI) de la escuela de ingeniería de materiales de la Universidad del Valle **Figura 13**, el cual tiene las especificaciones de la **Tabla 6**. El XP-2 utiliza una aguja de diamante en contacto con la superficie ligeramente. La etapa de la muestra se mueve bajo el estilite en contacto mientras que el desplazamiento de altura se mide usando un método de rebote rayo láser. Los parámetros de altura están incluidos en el estándar ISO 25178.

Figura 13: Perfilómetro laboratorio RDAI Universidad del Valle.



Tabla 7: Especificaciones perfilómetro laboratorio RDAI Universidad del Valle.

Sample Stage Diameter	200mm
Sample Thickness	300mm maximum
Scan Length Range	50mm maximum
X-Y Stage Translation	150mm X 178mm
Stage Positioning	Motorized and programmable
Vertical Range	400 μ m maximum
Vertical Resolution	1Å at 10 μ m, 15Å at 100 μ m, 62Å at 400 μ m
Max. Data Points per Scan	60
Sample Viewing	Color Camera
Magnification	40-160X motorized zoom
Field of View	1-4mm
Stylus Tip Radius	2.0 microns
Stylus Force Range	.05-10mg (programmable)
Computer System	Intel microprocessor with Windows XP
Scan Filtering	Low-pass, high-pass, band-pass, and adjustable filter
Stress Software	Standard
Vacuum Chuck	Standard
Step Height Repeatability	10Å, or 0.1% of nominal step; whichever is greater

Los parámetros usados para las pruebas en cada una de las probetas es el mostrado en la **Tabla 8**.

Tabla 8: Parámetros prueba rugosidad.

PARÁMETROS PRUEBA DE RUGOSIDAD		
VELOCIDAD	0.10	mm/s
LONGITUD	2	mm
RANGO	10	μ m

6.4.2 ENSAYO DE PIN ON DISK

El comportamiento tribológico fue estudiado aplicando la técnica pin-on-disk sobre las capas de W-DLC y Si-DLC, usando un tribómetro para ensayo de desgaste por deslizamiento en seco marca CSEM INSTRUMENT, perteneciente al laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales (RDAI) de la escuela de ingeniería de materiales de la Universidad del Valle, el cual está conformado por un brazo que va

unido a un porta pines, un plato porta muestras de hasta 60 mm, un dinamómetro electrónico que mide la fuerza de fricción y un sistema de control que permite modular y cambiar la señal mecánica a señal eléctrica como se observa en la **Figura 13**.

Figura 14: Tribómetro laboratorio RDAI Universidad del Valle.



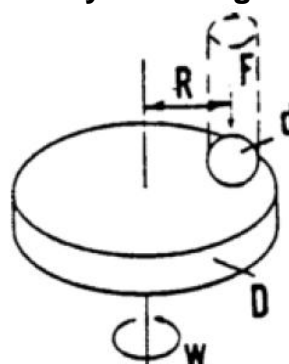
El dispositivo utiliza un brazo de carga simple con un sensor de fuerza tangencial montado cerca del punto de contacto, en el se monta una esfera aplicando una fuerza conocida sobre la muestra de ensayo, la cual es diseñada como un transductor de fuerza de fricción.

Para el ensayo de desgaste de pin-on-disk, la norma ASTM G99⁵² cita que se requiere un pin con una punta redondeada en posición perpendicular respecto a un disco plano. En ocasiones, una bola sostenida rígidamente es usada como el pin. Este es estacionario, mientras que el disco es móvil (su giro es accionado por un motor) causando un giro del primero alrededor del segundo. En el primer caso el camino de deslizamiento es un círculo en la superficie del disco. El pin es presionado contra el disco a una carga específica usualmente por medio de un brazo o palanca de pesos.

La **Figura 15** muestra la configuración del sistema donde: F es la fuerza normal en el pin, d es el diámetro del pin o la bola, D es el diámetro del disco, R es el radio de la pista de desgaste, y w es la velocidad de rotación del disco.

⁵²AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus , ASTM G 99, United States, Annual Book of Standards, Mayo de 2000 vol. 03.

Figura 15: Sistema de ensayo de desgaste Pin on Disk⁵³.



La prueba es una técnica que permite evaluar el coeficiente de desgaste de los pares deslizantes, debido a la acción de una punta redondeada (pin) de un material duro, y sometida a una carga deslizándose repetidamente sobre la superficie de la muestra (disco). Además, también permite la determinación del desgaste a través de la medición del volumen del material desgastado en una muestra usando nuevamente el perfilómetro, el cual recorre la profundidad de la pista de desgaste producida por el pin en el disco y de esta manera se puede calcular matemáticamente el volumen de material removido. Las especificaciones utilizadas para la determinación de Pin- On- Disk se encuentran en la **Tabla 9**.

Tabla 9: Especificaciones Tribometer laboratorio RDAI Universidad del Valle.

Csem Tribometer	
Rotation speed	0.3 to 500 rpm
Friction force	Up to 10 N
Standard loads	1, 2, 5, 10 N
Load resolution	10mN
Pin-on-Disk Tribometer	
Disk dimensions	d = 60mm
	h = 35mm
Linear Reciprocating Tribometer	
Frequency	Up to 8Hz
Stroke	10 to 60mm
Linear speed range	0.1 to 100mm/sec
Heating & Cooling Plate	-200 to 600 °C

⁵³ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus , ASTM G 99, United States, Annual Book of Standards, 2010 vol. 03. p. 3

6.4.3 ENSAYO DE RAYADO

Para esta prueba se usó un equipo de rayado marca MICROTEST, modelo MTR2/200-200/N1, perteneciente al laboratorio de GCIM de la Universidad Autónoma de Occidente. Las especificaciones del equipo se muestran en la **Tabla 10**.

Figura 16: Equipo de rayado laboratorio GCIM de la Universidad Autónoma de Occidente.



Tabla 10: Especificaciones equipo de rayado laboratorio GCIM de la Universidad Autónoma de Occidente.

CARACTERÍSTICAS	VALORES
RECORRIDO HORIZONTAL Z	150mm
RESOLUCIÓN RECORRIDO HORIZONTAL Z	≤0,001mm
RECORRIDO VERTICAL Z	150mm
RESOLUCIÓN RECORRIDO VERTICAL Z	≤0,001mm
SCRATCH RATE X	0-250mm/min
PENETRATION RATE Z	0-50mm/min
TIPO DE PENETRADOR	PUNTA DE ROCKWELL C
CARGA MAXIMA EN X	200 N
RESOLUCIÓN CARGA MAXIMA EN X	3 mN
CARGA MAXIMA EN Z	200 N
RESOLUCIÓN CARGA MAXIMA EN Z	3 mN

Las pruebas de rayado fueron realizadas en el recubrimiento de 25 bicapas de W-DLC/Si-DLC, los parámetros del ensayo son los expuestos en la **Tabla 11**.

Tabla 11: Parámetro para prueba de rayado.

PARÁMETROS DEL ENSAYO DE RAYADO	
TIPO DE PUNTA	Diamante piramidal tipo Rockwell C
GRADIENTE DE CARGA (N)	35
VELOCIDAD DE CARGA* (N/min)	14
RECORRIDO (mm)	3,5
VELOCIDAD DE AVANCE (mm/min)	11

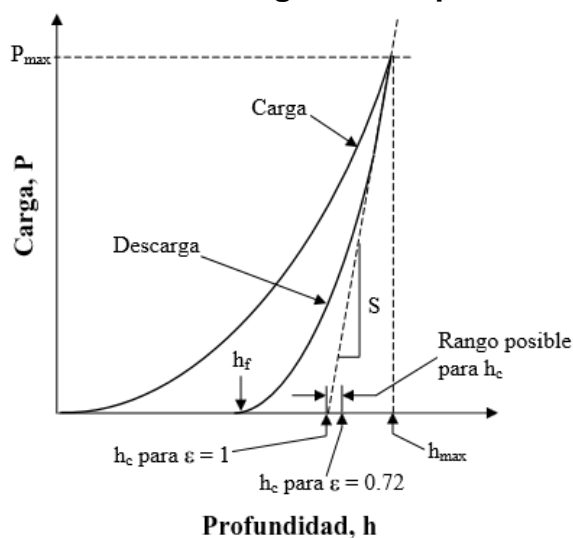
6.5 PROPIEDADES MECÁNICAS (DUREZA)

6.5.1 ENSAYO DE NANOINDENTACIÓN

En la nanoindentación se utilizan pequeñas cargas y tamaños de puntas para lograr que el área indentada sea de unas cuantas micras cuadradas o nanómetros, esto en algunas circunstancias puede determinar inconvenientes al momento de calcular la dureza ya que el área de contacto no es sencilla de localizar, se requiere usar microscopía de fuerza atómica o microscopía electrónica de barrido para poder observar dichas indentaciones. Por esta razón se usa un indentador de alta precisión con una geometría conocida, la mas común es la llamada punta Berkovich, la cual durante el proceso de indentación genera un registro de profundidad de la penetración, para posteriormente determinar el área indentada usando la geometría de la punta ya conocida.

En el proceso de nanoindentación se pueden medir varios parámetros, como la profundidad de penetración y la carga, estos registros pueden ser graficados para generar una curva de carga vs. desplazamiento, como se puede apreciar en la **Figura 17**, esta curva puede ser usada para determinar algunas propiedades del material como el módulo de elasticidad y la dureza.

Figura 17: Curva de Carga Vs. Desplazamiento⁵⁴.



En la prueba de nanoindentación se empleó un nanoindentador perteneciente al laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales (**RDAI**) de la escuela de ingeniería de materiales de la Universidad del Valle, que se muestra en la **Figura 18**. Se realizaron indentaciones aleatorias y separadas entre sí, para no afectar la medición de la anterior. El valor de la dureza se obtuvo con el promedio de las medidas de las diagonales de cada una de las indentaciones y se compararon los resultados arrojados por el nanoindentador, con el fin de estudiar la uniformidad de la dureza.

Figura 18: Equipo Nanoindentación, RDAI Universidad del Valle.



Las especificaciones de este equipo se encuentran en la **Tabla 12**.

⁵⁴Gómez M. B. Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros, Tesis doctoral. Barcelona: Universidad de Barcelona. Diciembre de 2005. p. 202.

Tabla 12: Especificaciones Nanoindentador laboratorio RDAI Universidad del Valle.

ESPECIFICACIONES NANO INDENTADOR	
Maximum indentation depth	4 μm & 25 μm auto-ranging
Depth Resolution (Theoretical)	0.003 nm
Depth Resolution (noise floor*)	0.05 nm
Maximum Load	50mN& 500 mN auto-ranging
Load Resolution (Theoretical)	0.08 μN
Load Resolution (noise floor*)	1 μN
Frequencies	0.1 to 20Hz (High Frequencies optional)
X-Y Range	150mm
X-Y Lateral Resolution	0.01 μm
X-Y Lateral Accuracy	0.05 μm
Z Motorized	50 mm
Z Maximum Clearance	140 mm
Base Dimensions	52 x 56 x 86 cm
Objective Lens	Standard: 10x, 50x, 100x (Optional: 5x, 20x)

Los parámetros con los que se realizará el ensayo se encuentran consignados en la **Tabla 13**.

Tabla 13: Parámetros prueba Nanoindentación.

PARÁMETROS PRUEBA DE NANOINDENTACIÓN	
Carga	0-5 [mN]
Velocidad de Carga	20 [nm/s]
Velocidad de Descarga	20 [nm/s]
Tiempo de Sostenimiento	0 [s]
Profundidad	10[%]

7 ANÁLISIS Y RESULTADOS

Siguiendo la metodología se encontraron los resultados descritos a continuación, correspondientes a los sustratos con capas de W-DLC/Si-DLC.

7.1 RECUBRIMENTOS DE BICAPAS DE W-DLC/Si-DLC DEPOSITADO

Al realizar el procedimiento de deposición usando la técnica de Pulverización catódica sobre el sustrato de los recubrimientos con los parámetros sugeridos en la metodología se obtuvieron las películas ejemplo de las cuales se pueden apreciar en la **Figura 19** y en la **Figura 20**.

Figura 19: Recubrimientos de bicapas de W-DLC/Si-DLC depositado.

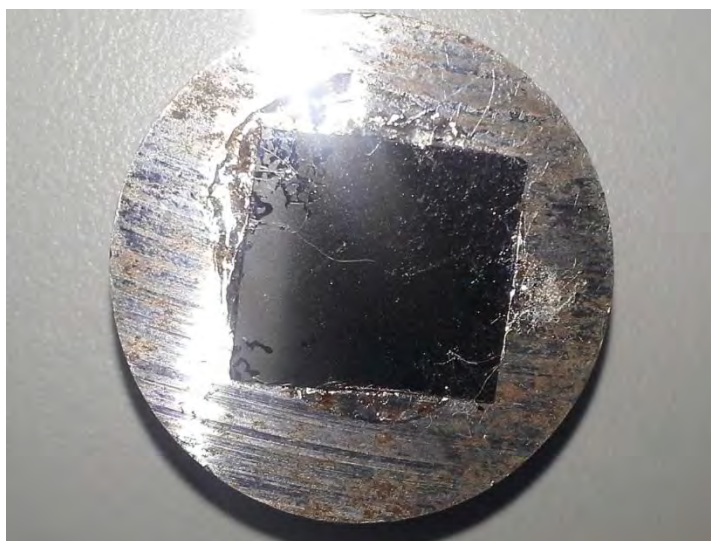
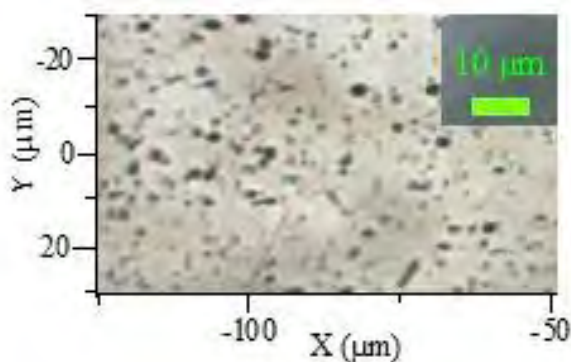


Figura 20: Foto película W-DLC/Si-DLC con 25 BICAPAS.



7.2 ESTUDIO DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Las propiedades estructurales de los recubrimientos se analizaron mediante el uso de espectroscopía Raman, ya que es una manera eficaz para caracterizar

un enlace C-C, estructura que compone las películas de carbono tipo diamante DLC.

Generalmente, el pico Raman de DLC se compone de dos grandes picos, el pico D (pico trastorno) y el pico de G (pico de grafito). Al realizar la prueba en las muestras con dos tipos de películas, unas formadas por 1 bicapa de W-DLC/Si DLC y otras conformadas por 25 bicapas de W-DLC/Si-DLC, al finalizarla se generan los datos de intensidad y frecuencia, los cuales son almacenados para posteriormente ser graficados automáticamente y realizar el contraste con la librería de curvas propia del software del equipo, como puede ser observado en la **Figura 21 y 22**.

Figura 21: A) Espectroscopía Raman de película formadas por 1 bicapa de W-DLC/Si DLC. B) Curva contraste a selección de Librería del sistema correspondiente a DLC.

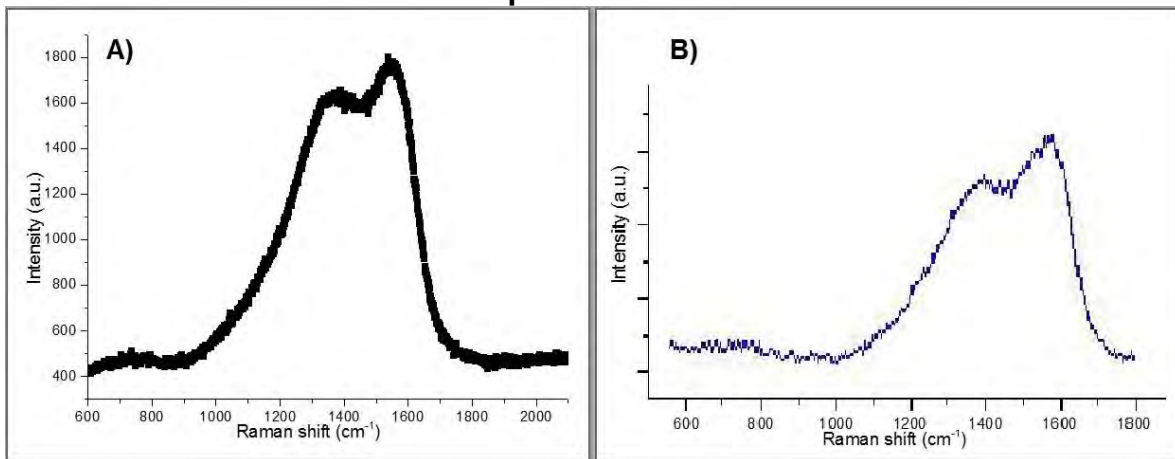
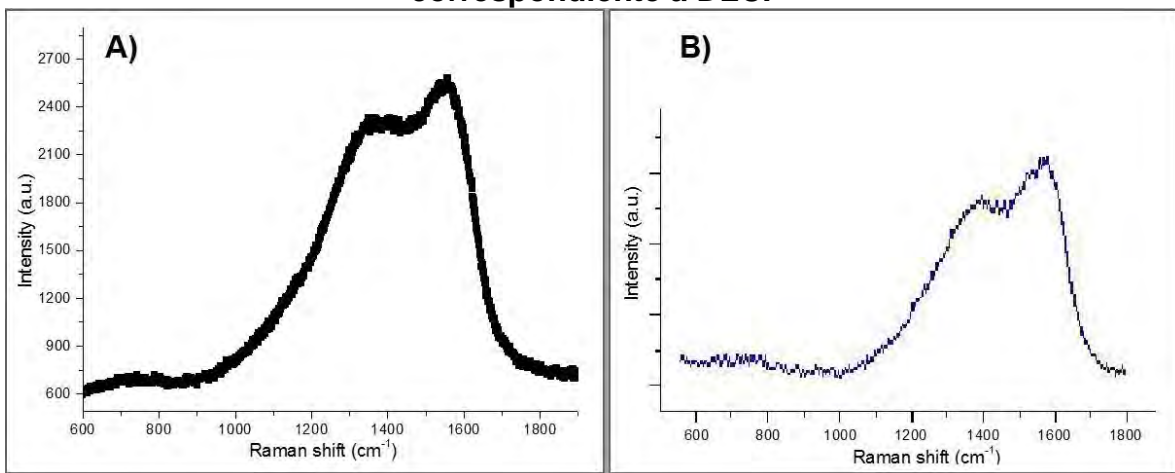


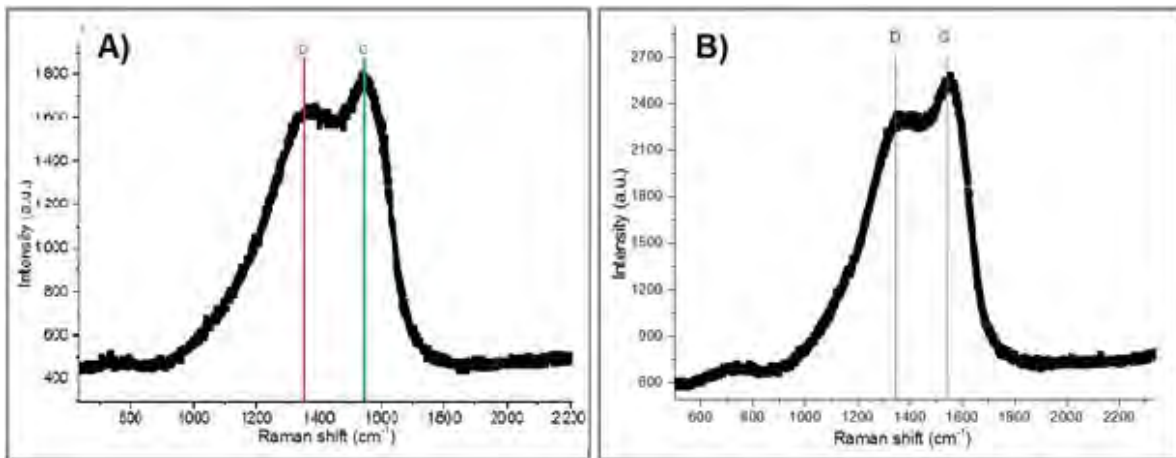
Figura 22: A) Espectroscopía Raman de película formadas por 25 bicapas de W-DLC/Si DLC. B) Curva contraste a selección de librería del sistema correspondiente a DLC.



Al contrastar las curvas generadas para cada una de las películas con las de la librería del sistema se puede inferir que el recubrimiento obtenido en el sustrato pertenece a un tipo de DLC, en conformidad con lo esperado.

Adicionalmente, se plantea la alternativa para determinar si la película obtenida en el sustrato pertenece a una categoría de DLC, mediante la identificación los picos D y G en las curvas generadas por el espectrofotómetro, para cada una de las películas evaluadas, como se puede observar en la **Figura 23**.

Figura 23: Picos D y G en Espectroscopía Raman A) película formada por 1 bicapa de W-DLC/Si DLC, B) película formada por 25 bicapas de W-DLC/Si DLC.



La teoría expone que el espectro de las capas de DLC presenta un rango de distribución que va desde 900 a 2000 cm^{-1} . Los picos producto de la prueba se encuentran ubicados aproximadamente en los siguientes rangos:

- Película formada por 1 bicapa de W-DLC/Si DLC: Pico G en 1545 cm^{-1} y pico D en 1350 cm^{-1} .
- Película formada por 25 bicapas de W-DLC/Si DLC: Pico G en 1563 cm^{-1} y pico D en 1360 cm^{-1} .

Lo cual pertenece al rango del espectro de las capas DLC, confirmando su presencia. En la **Figura 23** se ilustran las curvas del espectro, a partir de ellas, se puede observar que tienen un pico de dispersión amplio no simétrico, lo que también corresponde a un típico espectro Raman para un DLC.

Referencias bibliográficas afirman que el pico G incluye la información de unión de enlaces sp^2 y sp^3 , este también confirma que las películas son amorfas, lo

que indica que su estructura no era de grafito, pero contiene una considerable cantidad de enlaces sp^2 tipo grafito, junto con enlaces sp^3 tipo diamante⁵⁵.

Investigaciones⁵⁶ describen que al menos el 10% de los enlaces en la película de DLC son sp^3 , esto sí los espectros Raman tienen un amplio pico cerca de 1570 cm^{-1} . Por lo tanto, los de picos de 1545 cm^{-1} y 1563 cm^{-1} que se encuentran en la **Figura 22** correspondientes a cada película, muestran que el enlace sp^3 contenido en cada una de ellas debe ser mayor de 10%. la principal razón por la cuales se muestra un alto contenido de enlaces sp^3 en las películas de DLC obtenidas, es debido a que el rango de energía del haz de iones es de fácil transición desde el orbital hibridado π al orbital hibridado σ (es decir, de un enlace sp^2 a enlace sp^3), contribuyendo así al aumento del contenido de enlaces sp^3 ⁵⁷.

7.3 PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS (DESGASTE).

7.3.1 PRUEBA DE RUGOSIDAD DE MULTICAPAS W-DLC/SI-DLC

Para el caso del recubrimiento con una bicapa de W-DLC/Si-DLC y para las 25 bicapas de W-DLC/Si-DLC, al realizar las pruebas de rugosidad se obtuvieron los resultados ilustrados en la **Tabla 14**.

Tabla 14: Coeficiente de rugosidad Ra bicapas de W-DLC/SI-DLC.

RUGOSIDAD BICAPAS DE W-DLC/SI-DLC		
RECUBRIMIENTO	NUMERO DE BICAPAS	Ra (nm)
W-DLC/SI-DLC	I/I	55,1
W-DLC/SI-DLC	25/25	181

Los valores de rugosidad obtenidos para los dos recubrimientos son considerablemente elevados si se compara con otro tipo de recubrimientos o incluso con el acero inoxidable 316L o el 304 los cuales oscilan entre $60,14\text{nm}$ y $50,34\text{nm}$ respectivamente⁵⁸.

⁵⁵S.Y. Wang, P.K. Chu, B.Y. Tang, X.C. Zeng, Improvement of the Corrosion Property of $\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{V}$ Bearing Steel Using Plasma Immersion Ion Implantation. En: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials And Atoms. Mayo de 1997 Vol. 127–128. p.1000.

⁵⁶A.C. Ferrari. Determination of Bonding in Diamond Like Carbon by Raman Spectroscopy. En: Diamond and Related Materials. Marzo-Junio de 2002 Vol.11 Issues 3-6. p.1053.

⁵⁷J. Robertson. Diamond Like Amorphous Carbon, En: Materials Science and Engineering. 2002 R 37. p.129.

⁵⁸Gomez D. A., Jurado P.A., Roche J., Resistencia a la corrosión de recubrimientos a base de titanio y circonio producidos por magnetron Sputtering DC. En Informador Técnico (Colombia). Diciembre de 2010 Vol. 74. p. 43.

**La velocidad de carga hace referencia a la Fuerza normal ascendente en el tiempo aplicada por el indentador, a la cual es sometida la superficie del material a estudiar.*

7.3.2 ENSAYO DE PIN ON DISK

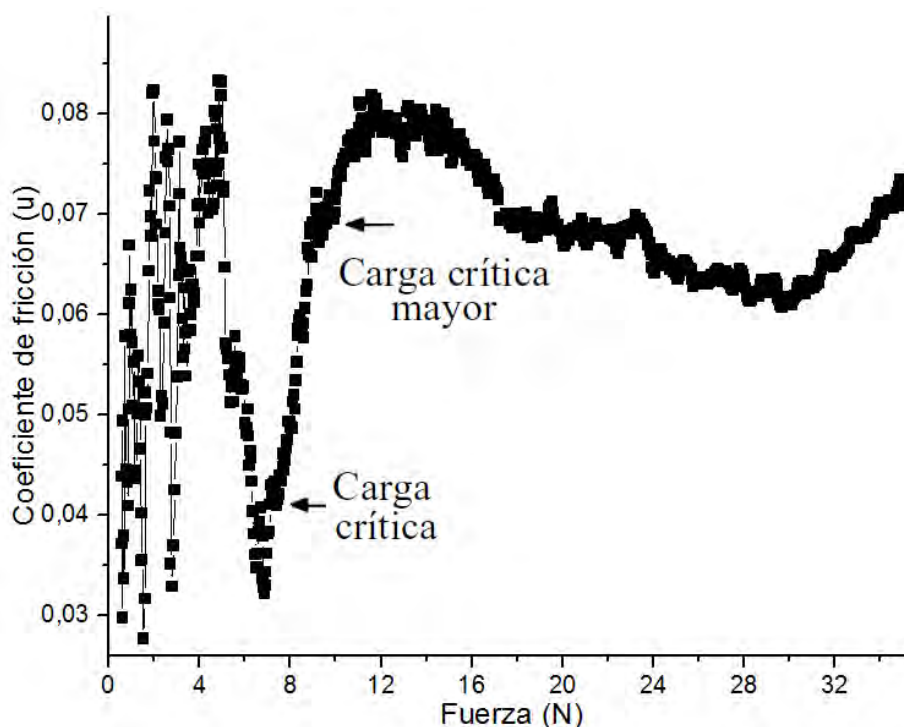
Este ensayo no se pudo llevar a cabo como se propuso en la metodología, debido a que las muestras con los recubrimientos de DLC se delaminaron impidiendo tener un área lo suficientemente extensa para realizar una pista de desgaste y que arrojase unos resultados correspondientes a la película de DLC y no del sustrato. Esto debido a que al momento de correr la prueba, el área de contacto del pin tocaría el área delaminada, por lo tanto los resultados serían del sustrato más no de la película.

Para suplir el ensayo se decidió realizar una prueba de microrayado cuya metodología, resultados y análisis se desarrollan en el siguiente ítem.

7.3.3 ENSAYO DE RAYADO

Después de realizar la prueba de rayado usando los parámetros expuestos en la **Tabla 11**, se obtuvo la siguiente curva de carga vs. coeficiente de fricción **Figura 24**.

Figura 24: Curva coeficiente de fricción vs. fuerza en bicapa de W-DLC/Si-DLC.



De la **Figura 24** se puede observar que a cargas pequeñas el coeficiente de fricción corresponde al de recubrimiento y a medida que va aumentando la carga, la fricción aumenta generando fallos en el recubrimiento, apareciendo grietas durante el rayado. El punto señalado como carga crítica

corresponde a la carga mínima donde comienzan a generarse grietas. Para este caso 7 N con un coeficiente de fricción de 0,04 aproximadamente⁵⁹.

El segundo punto señalado como carga crítica mayor es donde se considera el delaminado o desprendimiento del recubrimiento. Para este caso es de 10N con un coeficiente de fricción de 0,67 aproximadamente.

7.4 PROPIEDADES MECÁNICAS (DUREZA)

7.4.1 ENSAYO DE NANOINDENTACIÓN

Para realizar estas mediciones, las muestras fueron limpiadas adecuadamente con el fin de eliminar restos de grasas, óxidos o partículas del ambiente que pueden estar en la superficie, afectando la toma de los datos, posteriormente las muestras fueron montadas en el nanoindentador.

Antes de efectuar los ensayos, se desarrollaron los protocolos de calibración del sistema y la muestra fue posicionada a una pequeña distancia del indentador sobre la zona donde se realizaría la medida. Por último se definieron los parámetros en el sistema y se programaron las indentaciones deseadas.

Dentro de los parámetros que se definieron para el ensayo cabe resaltar que se realizaron 35 indentaciones para la muestras de 1 bicapa de W-DLC/Si-DLC y 23 indentaciones para la muestras de 25 bicapas de W-DLC/Si-DLC, todas manteniendo la carga constante.

Inicialmente se realizaron indentaciones con cargas menores a 5 mN lo cual arrojó resultados muy dispersos para graficar, así mismo al indentar con una carga superior los mismos se sobrepasaba la profundidad de un 10% recomendados en la literatura para este tipo de ensayos en películas delgadas, por esta razón se realizó las indentaciones a una sola carga con los parámetros mostrados en la **Tabla 13**, adicionalmente la separación entre indentación fue mayor a 25 μm para que las deformaciones y tensiones generadas en cada indentación no afectaran la medición posterior.

Al terminar todas las nanoindentaciones programadas, el sistema almacena automáticamente los datos de carga aplicada y profundidad penetrada. Posteriormente esos datos son analizados teniendo en cuenta la función del área de la punta utilizada, para después poder determinar los valores de dureza y módulo de elasticidad de la película indentada.

⁵⁹ Gómez M. B. Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros, Tesis doctoral. Barcelona: Universidad de Barcelona. Diciembre de 2005. p.57.

Las curvas de carga y descarga fueron filtradas, comparando cada una de ellas con el fin de encontrar las que presentan formas irregulares o se encuentran desplazadas del grupo más grande o del origen, estas son eliminadas ya que no aportan valores adecuados para el cálculo de las propiedades de la película.

Después de seleccionar las gráficas, y así obtener un promedio de las mediciones para poder reportar un valor tanto de dureza como el módulo de elasticidad confiable, se importan al programa "OriginPro" mediante el cual se grafican las curvas de carga y dureza en función de la profundidad de indentación a la carga máxima, de donde se obtuvo los siguientes resultados mostrados en la **Figura 25, 26 y 27**.

Figura 25: Curva promedio de carga-descarga obtenida de 1 bicapa de W-DLC/Si-DLC, aplicando una carga constante durante varias indentaciones.

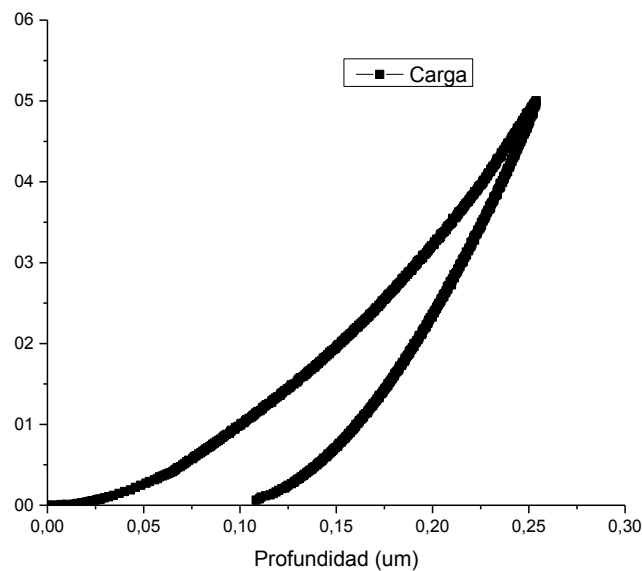


Figura 26: Curva promedio de carga-descarga obtenidas de 25 bicapas de W-DLC/Si-DLC, aplicando una carga constante durante varias indentaciones.

A partir de estas gráficas se puede afirmar que debido a la indentación en las películas ocurren deformaciones elastoplásticas de manera predominante, además también es posible estimar los valores de dureza y módulo de elasticidad reducido para cada recubrimiento, en la **Tabla 14** muestra los resultados obtenidos mediante las pruebas de nanoindentación.

Tabla 15: Resultados de dureza y módulo de elasticidad en bicapas W-DLC/Si-DLC a una carga constante.

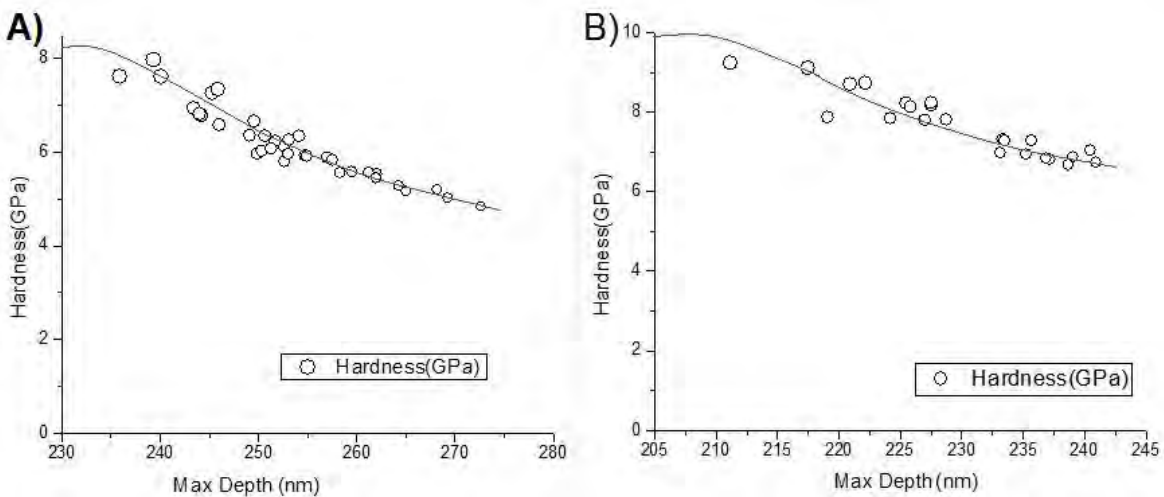
PROPIEDADES OBTENIDAS POR NANOINDENTACIÓN EN BICAPAS DE W-DLC/Si-DLC					
	NUM. DE BICAPAS	MODULO DE ELASTICIDAD(GPa)	DESVIACIÓN ESTANDAR	DUREZA (GPa)	DESVIACIÓN ESTANDAR
W-DLC/Si-DLC	1	52,78	± 2,20	6,17	± 0,77
W-DLC/Si-DLC	25	63,81	± 4,24	7,69	± 0,79

La dureza y el módulo de elasticidad obtenida para el sustrato con una bicapa de W-DLC/Si-DLC fueron de 6,17 GPa y 52,78 GPa respectivamente, en ese mismo orden para el sustrato con 25 bicapa de W-DLC/Si-DLC los valores obtenidos fueron de 7,69 GPa y 63,81 GPa. Siendo estos unos valores bajos de dureza pero están dentro del rango de lo reportado por la teoría para los recubrimientos de DLC, que está entre 5 y 30 GPa²³. Si comparamos el módulo con otros biomateriales usados comúnmente para prótesis son inferiores al de la Hidroxiapatita (densa) que se reporta esta entre 70 – 120 GPa, superiores al UHMWPE (ortopédico) el cual oscila entre 4-12 GPa, muy superior al módulo de elasticidad de

cualquier hueso humano los cuales se encuentran entre 0,06-18,6 GPa⁶⁰⁶¹, sin embargo está muy por debajo del acero inoxidable 316L que es de 190 GPa.

En la **Figura 27** se puede observar la curva de dureza vs. máxima profundidad:

Figura 27: Curva Dureza Vs. Máxima profundidad de indentación en el recubrimiento A) Una bicapa de W-DLC/Si-DLC, B) 25 bicapas de W-DLC/Si-DLC.



Al observar la **Figura 26** y teniendo en cuenta que el espesor promedio “t” obtenido en los recubrimientos fue de 2µm, donde la profundidad de la indentación no fue mayor al 10% de t. Se puede determinar que la deformación sufrida durante la indentación no sobrepasó la región de transición mixta de recubrimiento-sustrato⁶², por lo que se puede inferir que los valores reflejados de dureza y módulo de elasticidad de las dos películas, son del recubrimiento y no del sustrato.

⁶⁰ Baldev, Raj. Frontiers in Materials Science. Hyderabad-India. Editorial Universities Press, 2005.

⁶¹ AMERICAN SOCIETY FOR MICROBIOLOGY, Materials and coatings for medical devices: cardiovascular. ASM 05269G., Ohio: Materials Park. Noviembre de 2009. p. 353.

⁶² Gómez M. B. Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros, Tesis doctoral. Barcelona: Universidad de Barcelona. Diciembre de 2005. p 43-44.

8 CONCLUSIONES

- Se depositaron bicapas aplicando la técnica de pulverización catódica sobre el sustrato, y se obtuvo W-DLC/ Si- DLC, lo cual se corrobora con el análisis de espectroscopía RAMAN, en el cual se demuestra que la curva de intensidad vs. frecuencia de cada una de las deposiciones se comporta como una curva perteneciente a un tipo de DLC, de acuerdo a la base de datos de la librería el sistema recolector de datos del equipo donde se realizó el análisis espectral. De igual forma la determinación de los picos principales D y G se encuentran en el rango de frecuencia reportado en los diferentes estudios. Adicionalmente, se puede afirmar asertivamente con la teoría referenciada, ya que demuestra que el espectro posee más del 10% de enlaces sp^3 .
- Se evaluaron las características tribológicas de las bicapas de W-DLC/Si-DLC usando cada una de las técnicas propuestas, determinando que el valor de la rugosidad, la dureza y el módulo de elasticidad para el sustrato con una bicapa de W-DLC/Si-DLC fue de 55,1nm, 6,17 GPa y 52,78 GPa respectivamente, de igual forma para el sustrato con 25 bicapas de W-DLC/Si-DLC los valores correspondientes fueron 181 nm para la rugosidad, 7,69 GPa la dureza y 63,81 GPa el módulo de elasticidad, donde se puede afirmar que estos datos obtenidos corresponden a la película y no al sustrato ya que al observar la curva de dureza vs. máxima profundidad de indentación esta no excedió la región de transición mixta de recubrimiento-sustrato.
- Aunque los valores obtenidos de dureza y módulo de elasticidad están dentro del rango de los materiales usados en aplicaciones biomédicas, estos son muy bajos comparados con las propiedades del acero inoxidable, esto puede ser atribuido a la presencia de delaminación de las películas W-DLC/Si-DLC sobre el sustrato, reduciendo considerablemente las propiedades del recubrimiento. Como recomendación para mejorar la adherencia de la capa al sustrato y reducir las tensiones internas, para de esa manera prevenir esta delaminación de la película, se sugiere el uso de una intercapa de Titanio (Ti) entre el sustrato y las bicapas..
- Para la película con 25 bicapas de W-DLC/Si-DLC los valores obtenidos fueron de 7,69 GPa para la dureza y 63,81 GPa para el módulo de elasticidad, las cuales son mayores a las encontrados en la película con una bicapa, por lo que se concluye que al depositar una mayor cantidad de bicapas mejora las propiedades mecánicas del recubrimiento y corrobora que al indentar un mayor número de capas se logra inhibir el movimiento de las dislocaciones.

- Se debe tener en cuenta que las medidas de las propiedades mecánicas de los recubrimientos duros con una película muy delgada requieren del empleo de instrumentación adecuado en el rango de la nanoindentación, así como también requiere un tratamiento cuidadoso de los datos experimentales obtenidos. Por otro lado al realizar pruebas en las capas que son de un espesor muy fino, deben de ser analizadas detenidamente para tener en cuenta la influencia del sustrato sobre los resultados.

9 SUGERENCIAS

- Se debe estudiar los factores externos que pueden llevar a delaminar las películas del sustrato como lo son la adecuada manipulación de las probetas durante todas las pruebas, el almacenamiento, el control de la temperatura ambiente a la cual se expone, el uso de interlayer alternativos para disminuir la probabilidad de delaminación después de ser depositada y prolongar su tiempo de adhesión.
- Para análisis tribológicos, cálculo de coeficientes de fricción y tasa de volumen de desgaste, el método más propicio es el pin-on-disk, a pesar de que el microrayado puede ser usado para determinar el coeficiente de fricción, la prueba sugerida permite determinar la tasa de desgaste del recubrimiento y así poder estimar la vida útil del mismo.
- Se recomienda para un estudio riguroso de la superficie del recubrimiento utilizar análisis tipo SEM, el cual permite visualizar detalladamente la topografía de la película, así mismo poder generar una imagen en perfil para observar la transición del sustrato y la película.
- En términos mecánicos, el recubrimiento cumple las necesidades para aplicaciones biomédicas. Sin embargo, se debe profundizar en análisis biológicos de compatibilidad como los planteados por las normas ISO (5832-1, 437, 439, 629, 671, 643, 10714, 10993-1), UNE 7-375/2, las cuales aprobarían el uso en esta actividad.

BIBLIOGRAFIA

ABRAHAM, G.A., GONZALES, M., CUADRADO, T.R. En: Revista Ciencia hoy, noviembre-diciembre de 1998 Vol. 9, no. 49; p.1.

A.C. Ferrari. Determination of Bonding in Diamond Like Carbon by Raman Spectroscopy. En: Diamond and Related Materials. Marzo-Junio de 2002 Vol.11 Issues 3-6. p.1053.

A. Grill, Diamond-like carbon: state of the art. En: Diamond and Related Materials, 1999 Vol. 8. p. 428- 434.

AMERICAN SOCIETY FOR MICROBIOLOGY, Materials and coatings for medical devices: cardiovascular. ASM 05269G., Ohio: Materials Park. Noviembre de 2009. p. 353.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus , ASTM G 99, United States, Annual Book of Standards, Mayo de 2000 vol. 03.

As hard as diamond? Tracking the elusive carbon nitride. En: Science News, junio 5 de 1999.

Baldev, Raj. Frontiers in Materials Science. Hyderabad-India. Editorial Universities Press, 2005.

BAN M., HASEGAWA T., Surface & Coatings Technology. 2003 No. 162, p. 1-5.

Bunshah, R. Handbook of Hard Coatings. New Jersey, USA. Noyes Publications. 2001. p. 4-72.

Buruchaga, I. 2013. Efecto de la rugosidad sobre las propiedades del acero inoxidable 316L sometido a distintos tratamientos de shot peening. Máster en ciencia y tecnología de los materiales. Universidad de Oviedo. p. 59.

BUTTER R.S., LETTINGTON A.H. J. Chem. Vapor Deposition.1995 Vol. 3, p. 182–192.

Carbon nitride seen out-muscling diamonds. American Metal Market, junio 10, 1992.

Casas, B. Influencia de la integridad superficial en la respuesta mecánica y al contacto de carburos cementados WC-Co. Tesis Doctoral. Barcelona, España: Universitat Politècnica de Catalunya, 2002.

CHAI F. MATHIS N., BLANCHEMAIN N., MEUNIER C., HILDEBRAND H.F. En: Acta Biomaterialia. 2008 Vol. 4, p. 1369–1381

Dechandt S. Caracterización de películas duras de carbón amorfo DLC depositados en polietileno de peso molecular ultra-alto empleado en prótesis ortopédicas. Trabajo de Grado Master Ingeniería Mecánica. Curitiba: Universidad federal de Paraná. Programa de Posgrado de Ingeniería Mecánica, 2005. p. 19-20.

DONNET C. Y ERDEMIR A.; DLC Films in Biomedical Applications En: Tribology of diamond-like carbon films; Springer Ed.; New York, USA. 2008. p. 14, 457, 494.

DeVries R.C., Inventory on Innovative Research : The Case Of C_3N_4 . En: Materials Research Innovations Journal Seek. 1997. p. 1:161-162.

Diamonds may no longer be hardest substance-carbon nitride. American Metal Market, julio 28, 1993.

D. M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing Film Formation. Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control. New Jersey. Noyes Publ. 1998. p.943.

F. Lerma, G. Plazas; Diseño de una monocapa con recubrimiento de material W-DLC y Si-DLC para aplicaciones biomédicas. Trabajo de Grado Ingeniería Biomedica. Cali: Universidad Autonoma de Occidente. Facultad de Ingenierías. Departamento de Energética y Mecánica 2012.

GANGOPADHYAY A.K., WILLERMET,P.A. TAMOUR M.A., VASSELL W.C. Tribology International Jurnal. 1997 Vol. 30. p. 9–18.

GAONA, M., Recubrimientos biocompatibles obtenidos por proyección térmica y estudio in-vitro de la función osteoblástica. Trabajo de grado. 2007. p. 1 – 288.

Gomez D. A., Jurado P.A., Roche J., Resistencia a la corrosión de recubrimientos a base de titanio y circonio producidos por magnetron Sputtering DC. En Informador Técnico (Colombia). Diciembre de 2010 Vol. 74. p. 43.

HALL, R., et al. Current Orthopedics. 2001 Vol. 15, p. 281 – 290.

Han H. X. y Feldman B. J., Structural, optical, and electrical properties of amorphous hydrogenated carbon nitride. En: Materials Research Society Symposium Proceedings, 1987. p. 95:347-352.

HAUERT R., THORWARTH K., THORWARTH G. En: Surface and coatings Technology, 2013 Vol. 233 No. 25, p.119–130.

Holmberg K. y Matthews A.; Coatings Tribology, Tribology Series, 28, Elsevier, Amsterdam, 1994.

Högmärk, S.; Jacobsson, S. y Larsson, M. En: Wear. 2000. p. 246, 20-33.

Ibíd. Guía – Formato para la presentación de Proyectos de Investigación Científica y Tecnológica Modalidad Contingente Actualizado en Enero de 2006.

F. Agulló; J. M. Abella. , Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, Editorial J. M. Abella, 2003. p. 701.

J. Robertson. Diamond Like Amorphous Carbon, En: Materials Science and Engineering. 2002 R 37. p.129.

K. S. SreeHarsha, Principles of physical vapor deposition of thin films, Elsevier. Londres. 2006. p. 1160.

K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials. Yokohama: William Andrew Publishing. 2004 Vol. 97, no. 9. p. 533.

Liu H.X., Jiang Y.H., Zhou R., Tang B.Y. Corrosion resistance and Mechanical Property of AZ31 Magnesium Alloy by N/Ti Duplex Ion Implatation, En: CNKI Jurnal. Agosto de 2011.

LOVE C.A., COOK R.B., HARVEY T.J., DEARNLEY, P.A., WOOK R.J.K. En: Tribology International 2013 No. 63. p. 141–150.

Gómez M. B. Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros, Tesis doctoral. Barcelona: Universidad de Barcelona. Diciembre de 2005. p.43-44, 57, 202.

PalDey, S. y Deevi, S.C. En: Materials Science and Engineering, 2003 A342. p. 58-79.

Pauling L. y Sturdivant J. H., The Structure of Cyameluric Acid, Hidromelonic Acid, and Related Substances. En: Proceedins of The National Academy of Sciences of The United Estates of America. 1937. p. 23:615-620.

PEINDY, H. En: Journal of Inorganic Biochemistry. 2008 Vol. 102, p. 2114 – 2119.

Roberson J.; Diamond like amorphous carbón, En: Material Science and engineering. 2002 Vol. 37. p. 129-281.

Segura B., Producción y caracterización de recubrimientos en multicapa de TiN/DLC en películas delgadas. Tesis. Universidad Nacional Sede Manizales. 2003, p. 58.

SINGH A., EHTESHAMI G., MASSIA S., He J., STORER R.G., RAUPP G. En: Biomaterials 2003 Vol. 24, p. 5083–5089.

Sung C. M. y Sung M., Carbon nitride and other speculative superhard materials. En: Materials Chemistry and Physics Journal. 1996 Vol. 43 No.1. p. 1-28.

S. Rossmagel, Sputtering and Sputter Deposition. En Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques, 2001. p. 319–348.

Sugimura, Y.; Lim, P. G. y Shih C. F.; S. Suresh. Fracture Normal to a Bimaterial Interface: Effects of Plasticity on Crack-tip Shielding and Amplification, En: Acta Metallurgica Et Materialia., Marzo de 1995 Vol. 43 Issue 3. p. 1157.

S.Y. Wang, P.K. Chu, B.Y. Tang, X.C. Zeng, Improvement of the Corrosion Property of Cr₄Mo₄V Bearing Steel Using Plasma Immersion Ion Implantation. En: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials And Atoms. Mayo de 1997 Vol. 127–128. p.1000.

Takeno T., Sugawara T., MIKI H., Takagi T. Diamond & Related Materials, 2009 Vol. 18. p. 1023-1024.

VII CONGRESO DE LA SOCIEDAD CUBANA DE BIOINGENIERÍA.(2007: Habana, Cuba) Aceros inoxidables para implantes ortopédicos utilizados en la industria ORTOP RALCA del CCOI “Frank París”. Artículo T029.

WU W.J., HON M.H. Thermal Stability of Diamond-like Carbon Films With Added Silicon En: Surface Coatings Technology. 1999 Vol. 111 Issues 2-3. p. 134–140.

ZAMBRANO, G. En: Rev. Acad. Colomb. Cienc. 2003 Vol. 27 No.103, p. 225 - 231.

ZHAO Q., LIU Y., WANG C., WANG S. Evaluation of Bacterial Adhesion on Si-doped Diamond-like-carbon Films. En: Applied Surface Science 2007 No. 253 Issue 17. p. 7254